

(19) Japan Patent Office (JP)		(12) Laid Open Patent Specification (A)		(11) Patent Application Number <i>Tokkai Hei 9-237785</i>	
(43) Date of publication: 9 September 1997					
(51) Int.Cl. ⁶ H01L 21/316 21/768 21/31	Identity code	Patent Office Serial Number	FI H01L 21/316 21/768 21/31	Technology indications X K	
Examination request: Not made Number of claims: 8 OL (Total 21 pages)					
(21) Application number <i>Hei 8-68830</i> (22) Application date: 25 March 1996 Priority claim number: <i>Tokugan Hei 7-342894</i> (32) Priority date: 28 December 1995 (33) Priority state: Japan (JP)			(71) Applicant: 000003078 Toshiba Corporation 72 Horikawa-cho, Saiwai-ku, Kawasaki, Kanagawa, (72) Inventor: ITO Hitoshi Research and Development Centre, Toshiba Corporation 1, Komukai Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki (72) Inventor: NARA Akiko Research and Development Centre, Toshiba Corporation 1, Komukai Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki (72) Inventor: NAGAMINE Makoto Research and Development Centre, Toshiba Corporation 1, Komukai Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki (74) Representative: SUZUE Takehiko, Patent Attorney		

(54) Semiconductor device and its manufacture

(57) [Abstract]

[Problem] To propose an interlayer insulating film with excellent covering properties for level differences, low transmissivity and low hygroscopy.

[Solution] An insulating film, which comprises a compound of silicon, oxygen, carbon and hydrogen, which is viscous at room temperature, with a viscosity of 100cps to 300,000cps, is used as the interlayer insulation 203

[Claims]

[Claim 1] A semi-conductor device characterised in that an insulation film, which comprises a compound of silicon, oxygen, carbon and hydrogen, with a greater content of carbon than the content of silicon, is used as at least one of the inter-layer insulation film and protective insulation film.

[Claim 2] A semi-conductor device characterised in that an insulating film, which comprises a compound of silicon, oxygen, carbon and hydrogen, which is viscous at room temperature, with a viscosity of 100cps to 300,000cps, is used as at least one of the inter-layer insulation film and protective insulation film.

[Claim 3] A semi-conductor device, according to Claims 1 and 2, characterised in that the said insulation film has a specific inductive capacity from 1.8 to 3.2.

[Claim 4] A semi-conductor device characterised in that it is furnished with a semiconductor substrate on which the elements are formed, a first insulation film 1 is fitted on top of this semiconductor substrate, multiple circuits, which are fitted on top of the first insulation film 1 and some of which are connected electrically to the said elements via contact apertures formed in the insulation film 1, a second insulation film 2, which is formed on the entire surface of the wiring circuits and on the said first insulation film 1 between the said wiring circuits, and which comprises a compound of silicon, oxygen, carbon and hydrogen with a higher content of carbon than of silicon, and a third insulation film 3, which is formed on the said second insulation film 2 and which is of a different material from the said second insulation film 2.

[Claim 5] A method of manufacturing a semiconductor device characterised in that it comprises

a process in which a first insulation film 1 is formed on a semiconductor substrate on which elements have been formed, ‘

a process in which contact apertures are formed in the said first insulation film 1 and multiple circuits, some of which are connected electrically to the said elements, are formed on the said first insulation film 1,

a process in which a second insulation film 2, which comprises a compound of silicon, oxygen, carbon and hydrogen with a greater content of carbon than of silicon, is formed on the said first insulation film 1 between the said wiring circuits.

and a process in which a third insulation film 3, which is of a different material than the second insulation film 2, is formed on the said wiring circuits and the second insulation film 2.

[Claim 6] A semiconductor device characterised in that it has
a first dielectric film,

an insulation film formed on this first dielectric film,
a second dielectric film connected electrically to the first dielectric film via a contact aperture formed in the said insulation film,
and in that, in the parts other than the said contact aperture, the viscosity of the parts of the said insulation film close to the interface with the said second dielectric film is at least 10,000 cp and the viscosity of the parts which are not close to the interface with the second dielectric film is less than 10,000 cp.

[Claim 7] A method of manufacturing a semiconductor device characterised in that it comprises

a process in which an insulation film with a viscosity less than 10,000 cp is formed so as to cover a first dielectric film,

and a process in which a second dielectric film, which connects electrically to the said first dielectric film, is formed on this insulation film, and also the viscosity of the part of the said insulation film in the vicinity of the surface is subjected to a viscosity-increasing process so that its viscosity is at least 10,000 cp.

[Claim 8] A method of manufacturing a semiconductor device characterised in that it comprises

a process in which a first insulation film with a viscosity of less than 10,000 cp is formed so as to cover a first dielectric film,

a process in which a second insulation film with a viscosity of at least 10,000 cp is formed on this first insulation film,

and a process in which a second dielectric film, connected electrically to the said first dielectric film is formed on this second insulation film.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical field of the invention] The present invention relates to a semiconductor device characterised in that it has insulation films including interlayer insulation films and protective insulation films (passivation films) and its manufacture.

[0002]

(Prior art) In recent years, large-scale integrated (LSI) circuits, in which multiple transistors, resistances and other electrical circuits are integrated on a single chip, have

been widely used in the important parts of computer and other communication devices. Due to this, the performance of the whole device is dependent on the performance of individual LSI units.

[0003] Improvement in the performance of individual LSIs may be achieved by increased integration, that is, by the increased miniaturisation of the elements. However, many problems are currently being experienced in further miniaturisation of elements.

[0004] In the case of aluminium alloy circuits, for example, there has been progress in the reduction in circuit width and gaps between circuits but reduction in the circuit thickness has made only slow progress. Because of this, when a silicon oxide film is formed to cover aluminium alloy circuits, the silicon oxide film does not adequately enter and fill the grooves between the circuits, forming voids in the insulation film. These voids may contain residual oxygen etc, which gradually seeps out and causes corrosion of the aluminium alloy circuits.

[0005] Also, in silicon oxide films of the prior art, thermal migration, which manifests due to the inherent film stress, that is, the large thermal stress.

[0006] Methods by which a film may be caused to fill the minute grooves between circuits include a method involving spin-on-glass (SOG) coating followed by curing.

[0007] In this method, SOG must have a low viscosity in order for it to fill the minute grooves. Low-viscosity SOG shows considerable deposition contraction when it is cured, which may cause cracking or inadequate drying of moisture. Therefore, when this method is used, there is the problem that the aluminium alloy circuits may corrode in subsequent processes.

[0008] On the other hand, in order to manufacture high-speed semiconductors of the next generation, it is preferable that the inter-layer insulation films that separate the aluminium alloy circuits should have a low dielectric constant. For example, silicon oxide films to which fluorine is added (fluorine-added silicon oxide films) have been regarded as hopeful to meet this requirement.

[0009] However, since the hygroscopy increases if the fluorine content is increased to lower the dielectric constant, there is the problem that during the processing water is eluted from the fluorine-added silicon oxide film, its performance as an inter-layer film declines and the aluminium alloy circuits are corroded.

[0010] [Problems this invention is to solve]

As stated above, when a silicon oxide film is used as an inter-layer insulation film, it has not been possible to fill the minute gaps (or grooves) between circuits without forming voids, since the groove filling characteristics are not good when a silicon oxide film is used. Due to this, there has been the problem of residual water between the circuits and the subsequent corrosion of the circuits.

[0011] Methods involving the application and heat hardening of low-viscosity SOG in the minute grooves between the circuits have been proposed. However, low-viscosity SOG shows great deposition contraction when cured and is liable to cracking and it is also likely that water will not be completely removed. Therefore, the problem of rusting of circuits may occur in subsequent processes.

[0012] On the other hand, interlayer films of low dielectric constant fluorine-added silicon oxide has been regarded as promising for the manufacture of the next generation of high-speed semiconductors. However, if the fluorine content is increased in order to lower the dielectric constant, there is a problematic increase in hygroscopy, water is eluted from the fluorine-added silicon oxide film, its performance as an inter-layer film declines and the aluminium alloy circuits are corroded.

[0013] The present invention, which has been made in consideration of these circumstances, has the object of proposing a semiconductor device which has insulation films which effectively fill the spaces between circuits and its manufacture.

[0014] In particular, the invention as described in Claims 1, 2 and 3, proposes a semiconductor device which has either or both of an interlayer insulation film or passivation film with a low dielectric constant and low hygroscopy and which has better filling properties than the prior art.

[0015] In particular, the invention as described in Claims 4 and 5 proposes a semiconductor device which has an insulation film with a low dielectric constant and low thermal stress and which has better filling properties than the prior art and a method of manufacturing this.

[0016] In particular, the invention as described in Claims 6, 7 and 8 proposes a semiconductor device which has an effective insulation film, with few effects on subsequent processes (such as the contact aperture formation process, circuit forming

process and the like) and which has better filling properties (excellent covering properties for level differences) than the prior art and a method of manufacturing this.

[0017] Structure of the invention]

[0018]

(Means by which the problems are solved)

[Summary] In order to achieve the above object, the present invention is a semi-conductor device (as in claim 1) characterised in that an insulation film, which comprises a compound of silicon, oxygen, carbon and hydrogen, with a greater content of carbon than the content of silicon, is used as at least one of the inter-layer insulation films and passivation insulation films.

[0019] Another semi-conductor device (as in claim 2) according to the invention characterised in that an insulating film, which comprises a compound of silicon, oxygen, carbon and hydrogen, which is viscous at room temperature, with a viscosity of 100cps to 300,000cps, is used as at least one of the inter-layer insulation films and passivation insulation films.

[0020] Here, room temperature means a temperature range of 15~30°C.

[0021] Another semi-conductor device according to the invention (as in claim 3) is characterised as the semi-conductor device as in Claims 1 and 2, and the said insulation film has a specific inductive capacity from 1.8 to 3.2 (preferably no greater than 2.5). Preferable embodiments of the invention described in Claims 1, 2 and 3 are as follows.

[0022] (1) The said insulation film has a structure in which the main chain is $-\{ \text{Si} (\text{R}_1)_2 - \text{O} - \}_n -$, in which R_1 is $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (where n is a positive integer).

[0023] (2) The said insulation film has a structure in which the main chain is $-\{ \text{Si} (\text{R}_1)_2 - \text{O} - \}_n -$, in which R_1 is $-\text{O} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (where n is a positive integer).

[0024] (3) The said insulation film has a structure in which the main chain is $-\{ \text{Si} (\text{R}_1 \text{ R}_2) - \text{O} - \text{Si} (\text{R}_1 \text{ R}_2 - \text{O} -) \}_n -$, in which R_1 is $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (where n is a positive integer) and R_2 is $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (where m is a positive integer) and n and m are different.

[0025] (4) The said insulation film has a structure in which the main chain is $-\{ \text{Si} (\text{R}_1 \text{ R}_2) - \text{O} - \text{Si} (\text{R}_1 \text{ R}_2 - \text{O} -) \}_n -$, in which R_1 is $-\text{O} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (where n is a positive integer) and R_2 is $-\text{O} - \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (where m is a positive integer) and n and m are different.

[0026] (5) The said insulation film has a structure in which the main chain is $-\{Si(R_1 R_2) - O - Si(R_1 R_2 - O -)\}_n -$, in which R_1 is $-O - C_n H_{2n+1}$ (where n is a positive integer) or $-C_n H_{2n+1}$ (where n is a positive integer), R_2 is $-O - C_m H_{2m+1}$ (where m is a positive integer) or $-C_m H_{2m+1}$ (where m is a positive integer) and n and m are different, and R_1 and R_2 are linked via $-O -$ to at least one matching R_1 or R_2 in another chain.

[0027] (6) If the said insulation film is formed over a wide area, pillars made of a metallic material or an insulation material which is different from the insulation material of the said insulation film are fitted in the said insulation film in order to create resistance to the flow or deformation of the said insulation film, so that no deformation occurs even if a stress is applied to the said insulation film.

[0028] (7) Since the viscosity of the parts near the surface of the said insulation film is higher than the other parts, no deformation occurs even if a stress is applied to the said insulation film.

[0029] (8) No reaction occurs in the film and no moisture is eluted, at any temperature up to 650°C.

[0030] (9) The said insulation film is formed by a CVD method.

[0031] (10) In the said CVD method the substrate temperature is set to be between the melting point and the boiling point of the raw material gases or the reaction intermediate gases produced when the raw material gases are reacted in the gaseous phase.

[0032] Another semiconductor device according to the invention (as described in Claim 4), characterised in that it is furnished with a semiconductor substrate on which the elements are formed, a first insulation film 1, which is fitted on top of this semiconductor substrate, multiple circuits, which are fitted on top of the first insulation film 1 and some of which are connected electrically to the said elements via a contact aperture formed in the first insulation film 1, a second insulation film 2, which is formed on the entire surface of the wiring circuits and on the said first insulation film 1 between the said wiring circuits, and which comprises a compound of silicon, oxygen, carbon and hydrogen with a higher content of carbon than of silicon, and a third insulation film 3 which is formed on the said second insulation film 2 and which is of a different material from the said second insulation film 2.

[0033] A method of manufacturing a semiconductor device (as described in Claim 5) characterised in that it comprises processes whereby a first insulation film 1 is formed on a semiconductor substrate on which elements are formed, a contact aperture is formed in the said first insulation film 1 and multiple circuits, some of which are connected electrically to the said elements via the said contact aperture, are formed on the said first insulation film, a second insulation film 2, which comprises a compound of silicon, oxygen, carbon and hydrogen with a greater content of carbon than of silicon, is formed on the said first insulation film 1 between the said wiring circuits and a process in which a third insulation film 3, which is of a different material than the second insulation film 2, is formed on the said wiring circuits and the second insulation film 2.

[0034] In the invention (as in Claims 4 and 5) it is preferable that the second insulation film 2 is formed by a CVD method with the substrate temperature set within the range - 70 to 50°C, using organic silane and oxygen in a state of excitation as film-forming materials.

[0035] In the present invention (Claims 4 and 5) for the materials to be different means both a case in which the elements used in the materials are the same but the proportions of the elements in the materials are different and a case in which the elements used in the materials are different.

[0036] Also, in the present invention (Claims 4 and 5), the film thickness of the third insulation film 3 on the upper surface of the second insulation film 2 should preferably be thinner than the film thickness of the third insulation film 3 over the first insulation film 1 between the circuits.

[0037] It is preferable that the first and third insulation films are silicon oxide films.

[0038] Another semiconductor device according to the invention (in Claim 6) is a semiconductor device characterised in that it has a first dielectric film 1, an insulation film covering this first dielectric film, a second dielectric film 2 connected electrically to the first dielectric film 1 via a contact aperture formed in the said insulation film, and in that, in the parts other than the said contact aperture, the viscosity of the parts of the said insulation film 2 close to the interface with the said insulation film is at least 10,000 cp and the viscosity of the parts which are not close to the interface with the second dielectric film is less than 10,000 cp.

[0039] Another method of manufacturing the semiconductor according to the invention (as in Claim 7) is a method of manufacturing a semiconductor device characterised in that it comprises a process in which an insulation film with a viscosity less than 10,000 cp is formed so as to cover a first dielectric film 1, and a process in which a second dielectric film 2, which connects electrically to the said first dielectric film 1, is formed on this insulation film, and also in that the viscosity of the part of the said insulation film in the vicinity of the surface is subjected to a viscosity-increasing process so that its viscosity is at least 10,000cp.

[0040] Another method of manufacturing the semiconductor according to the invention (as in Claim 8) is one characterised in that it comprises a process in which a first insulation film with a viscosity of less than 10,000 cp is formed so as to cover a first dielectric film, a process in which a second insulation film with a viscosity of at least 10,000 cp is formed on this first insulation film and a process in which a second dielectric film, connected electrically to the said first dielectric film is formed on this second insulation film.

[0041] Preferable embodiments of the present invention (Claims 6~8) are described below.

[0042] (1) In the present invention (Claim 6), the viscosity of the part of the second insulation film near the interface at the side wall of the contact aperture of the insulation film is to be at least 10,000cp.

[0043] (2) In the present invention (Claim 7), the process in which the viscosity of the part of the insulation film near the surface is made to be at least 10,000cp is a process in which the said insulation film is exposed to a plasma of a gas containing at least oxygen atoms.

[0044] (3) In the present invention (Claims 7 and 8), the process in which the viscosity of the part of the insulation film near the surface is made at least 10,000 cp is a process in which the said insulation film is exposed to a gas containing oxygen radicals, ozone or hydrogen radicals.

[0045] (4) In the present invention (Claims 7 and 8) the process by which viscosity of the area near the surface of the insulation film is made to be at least 10,000 cp is one in which it is irradiated with approximately 2.6~3.5 μ m infrared light.

[0046] (5) In the present invention (Claims 7 and 8), the process in which the viscosity of the part of the insulation film near the surface is made at least 10,000cp is a process in which the said insulation film is irradiated with ultraviolet light with a wavelength of 142~308nm.

[0047] (6) In the present invention (Claims 7 and 8), the process in which the viscosity of the part of the insulation film near the surface is made at least 10,000cp is a process in which the said insulation film is exposed to microwaves in a gas containing molecules with oxygen, an inert gas or a reduced pressure atmosphere.

[0048] (7) In the present invention (Claims 7 and 8), the process in which the viscosity of the part of the insulation film near the surface is made at least 10,000 cp is a process in which the substrate on which the said insulation film is formed, is heated so that the temperature rises at a rate of at least 10°C per second until it reaches a temperature of 450°C or a temperature lower than this.

(8) In the present invention (Claims 7 and 8), the process in which the viscosity of the part of the insulation film near the surface is made at least 10,000 cp is a process in which the substrate on which the said insulation film is formed is heated so that the temperature rises at a rate of at least 10°C per second until it reaches a temperature between 450°C and 700°C.

[0049] (9) Manufacturing equipment for a semiconductor device which has a first dielectric film 1, an insulation film formed so as to cover the first dielectric film 1, and a second dielectric film 2 which is connected electrically to the first dielectric film via a contact aperture in the said insulation film, should be such that it is capable of performing continuously and in a continuously maintained vacuum a process in which an insulation film with a viscosity of less the 10,000 cp is formed so that it covers the first dielectric film and a process in which the viscosity of the part of the insulating film near its surface is given a viscosity of at least 10,000 cp.

[0050] (10) In the manufacturing equipment described in (9), the processes that are performed continuously with vacuum maintained are performed in the same vacuum chamber.

[0051] (11) In the present invention (Claim 6), the insulation film as in (1) is formed using a CVD method.

[0052] (12) In (2) ~ (8), the present invention (Claims 7 and 8), the insulation film is formed using a CVD method.

[0053] (13) In (9) and (10), the insulation film is formed using a CVD method.

[0054] (14) In the present invention (Claim 6) (1), the near-surface part of the second dielectric film at the side wall of the contact aperture in the insulation film is such that it meets a maximum film thickness of the said insulation film T_{max} , and, when the maximum distance of the said near-surface part from the surface of the second dielectric film is d_{max} , then $d_{max} \leq 0.1 T_{max}$.

[0055] (15) In the present invention (Claim 6) (1), the near-surface part of the second dielectric film at the side wall of the contact aperture in the insulation film is such that it meets a maximum film thickness of the said insulation film d_{max} , and, when the maximum distance of the said near-surface part from the surface of the second dielectric film is d_{max} , then $10\text{nm} \leq d_{max} \leq 100\text{nm}$.

[0056] (16) In (1), the near-surface part of the second dielectric film at the side wall of the contact aperture in the insulation film is that part that meets the condition $d_{max} \leq 0.1 T_{max}$ when maximum film thickness of the said insulation film is T_{max} , and the maximum distance of the said near-surface part from the side wall of the said insulation film is d_{max} ,

(17) In (1), when the maximum distance of the said near-surface part of the second dielectric film from the side wall of the contact aperture of the insulation film is d_{max} , the part near the interface with the insulation film 2 at the side wall of the via-hole in the insulation film is that part that meets the condition $10\text{nm} \leq d_{max} \leq 100\text{nm}$.

[0057] (18) In the present invention (Claim 7), (2)~(8), (9) and (10), the near-surface part of the dielectric film at the side wall of the contact aperture in the insulation film is such that it meets a maximum film thickness of the said insulation film T_{max} , and, when the maximum distance of the said near-surface part from the surface of the second dielectric film is d_{max} , then $d_{max} \leq 0.1 T_{max}$,

[0058] (19) In the present invention (Claim 7), (2)~(8), (9) and (10), when the maximum distance of the said near-surface part from the surface of the second dielectric film is d_{max} , then $10\text{nm} \leq d_{max} \leq 100\text{nm}$.

[0059] (20) Manufacturing equipment for a semiconductor device which has a first dielectric film, an insulation film formed so as to cover the first dielectric film, and a

second dielectric film which is connected electrically to the first dielectric film via a contact aperture in the said insulation film should be such that it is capable of performing, continuously and maintaining vacuum, a process in which an insulation film with a viscosity of less than 10,000 cp is formed so that it covers the first dielectric film and a process in which a second insulation film with a viscosity of over 10,000 cp is formed on the first insulation film.

[0060] (21) In the manufacturing equipment described in (20), the processes that are performed continuously with vacuum maintained are performed in the same vacuum chamber.

[0061] (22) In the present invention (Claim 7), the said viscosity-increasing process is performed either before or after, or both before and after, the process in which a contact aperture for the electrical connection of the said first dielectric film and the said second dielectric film is formed. The performance of the viscosity-increasing process before formation of the contact aperture is preferable for the formation of a well-formed resist pattern and a contact aperture with a good shape. When it is performed after the formation of the contact aperture, the said process is performed on the walls of the said contact aperture and any deterioration of characteristics is prevented by, for example, subsequent exposure to sputter plasma.

[0062] (Actions) If the carbon content of an insulation film comprising a compound of silicon, oxygen, carbon and hydrogen, is made greater than the silicon content, it becomes viscous at room temperature (viscosity: from 100 cps to 300,000 cps), resulting in an improvement in the filling of the fine grooves.

[0063] For example, it is clear that this can fill grooves with a high aspect ratio, greater than 1, without the creation of any voids.

[0064] It is known that such a viscous insulation film, comprising a compound of silicon, oxygen, carbon and hydrogen, has a lower dielectric constant and hygroscopy. It is for example, possible to achieve a low dielectric constant in the range 1.8 to 3.2. This is also stable up to a temperature of 650°C, without any water being eluted.

[0065] Therefore, in the present invention (Claims 1, 2 and 3), in which such an insulation film is used as an interlayer insulation film and passivation film, it is possible

to achieve an interlayer insulation layer with lower hygroscopy, a lower dielectric constant and better filling characteristics than the prior art.

[0066] Since the said insulation film is very viscous, it has small thermal stress.

[0067] In the present invention (Claims 4, 5 and 6) in which the said insulation film is used as a second insulation film (interlayer film), it is possible to obtain a semiconductor device with a second insulation film (interlayer film) with lower hygroscopy, a lower dielectric constant and better filling characteristics than the prior art and a method of manufacturing this.

[0068] Since, when such a second insulation film (interlayer insulation film) is formed on an aluminium circuit etc, a large thermal stress is not imposed on the circuit, it is possible to effectively prevent stress migration.

[0069] In the present invention (Claims 4 and 5), the said a third insulation film, which is of different material from the second insulation film, is formed on the second insulation film. Problems caused by the said second insulation film are prevented by this third insulation film.

[0070] For example, if the third insulation film is the same as the interlayer insulation film of the prior art, there is no need to take the characteristics of the second insulation film into consideration when the upper layer of circuits is formed and it is thus possible to form the upper layer of circuits by the same method as in the prior art.

[0071] In the present invention (Claims 6, 7 and 8), since not all of the insulation film is made less viscous by the viscosity of the part formed as the upper layer of the dielectric layer being raised, the filling characteristics are better than in the prior art and, moreover, there is little effect on subsequent processes (such as the process of forming the contact aperture and the circuit forming process).

[0072] Specifically this is as follows. It is known that low-viscosity, low dielectric constant and low-hygroscopy insulation film (corresponding to the less than 10,000 cp insulation film according to the invention) may be obtained by the use of a condensation CVD method.

[0073] When the metal film that will become the circuits is formed on this kind of low-viscosity insulation film by magnetron sputtering or other sputtering method, the surface of the insulation film is badly damaged by the plasma used in the sputtering.

[0074] Due to this, a part of the chemical bonds of the molecules forming the insulation film are cut or irregularities are formed on the interface between the insulation film and the circuits formed on its upper surface (equivalent to the second dielectric film according to the invention), and consequently, there is a tendency for problems to occur, including leaks between the two circuits separated by the insulation film (equivalent to the first and second dielectric film according to the invention) and deterioration in the insulation properties of the insulation film.

[0075] If, however, as in the present invention, there is an increase in the viscosity of the part of the insulation film at which the upper layer of the second dielectric film is formed, there is a sufficient decrease in the damage caused by plasma etc to the surface of the insulation film, and any deterioration in the insulating properties of the insulation film is effectively prevented.

[0076] When a contact aperture connecting the circuits is formed in a low-viscosity insulation film, the location and/or shape of the contact aperture (via-hole) becomes unstable due to deformation of the insulation film but it is possible to solve such problems related to the said via-hole if, as in the invention, viscosity is partially increased at that location.

[0077]

(Embodiments of the invention) Below, embodiments of the invention are described in greater detail with reference to figures.

[0078] (Embodiment 1) Figure 1 is a typical diagram showing the simplified structure of a semiconductor manufacturing equipment used for the embodiment of Invention 1.

[0079] In the figure, 1 is a vacuum chamber, which is connected to an exhaust device (not shown) via exhaust port 2. The vacuum chamber 1 can be exhausted to a high vacuum by the said exhaust device and the vacuum achieved is at least 2×10^{-7} Torr.

[0080] A stainless steel substrate supporting stand 3 is fitted in the vacuum chamber 1 and a silicon substrate is supported by this substrate supporting stand 3.

[0081] Tubes for the supply of the various gases are connected to the said vacuum chamber 1. Thus, the stainless steel tube 5 for the supply of oxygen, stainless steel tube 15 for the supply of tetramethyl silane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$; TMS) and stainless steel tube 30 for the supply of nitrogen are connected to the vacuum chamber 1. The tube 5 which

supplies oxygen (the oxygen supply equipment is omitted for simplicity) is connected to an Al_2O_3 tube 11 via a stop valve 6, mass flowmeter 7, stop valve 8 and attachment 9.

[0082] This Al_2O_3 tube 11 is connected to the vacuum chamber 1 via an attachment 12. Also, a microwave discharge cavity 10 is fitted in the course of this Al_2O_3 tube 11. The microwave power source and microwave supply system are not shown.

[0083] The tube 15 for the supply of TMS (for simplicity the supply mechanism for TMS is not shown) is connected to the vacuum chamber 1 via a stop valve 16, mass flowmeter 17, stop valve 18 and stainless steel tube 19.

[0084] In order for the nitrogen gas flowing in the tube 30 (for simplicity the supply mechanism for nitrogen is not shown) to be applied to the silicon substrate 4, the interior of the vacuum chamber 1 may be restored to atmospheric pressure, or the pressure of the vacuum chamber 1 adjusted so that the time during which the temperature of the cooled silicon substrate 4 is returned to room temperature is shortened.

[0085] The nitrogen gas may also flow due to the pressure adjustment when the silicon oxide film is deposited on the silicon substrate 4.

[0086] The tube 30 is connected to the vacuum chamber 1 via a stop valve 31, mass flowmeter 32, stop valve 33 and stainless steel tube 34.

[0087] Copper tubes 35 and 35' for the heating and cooling of the substrate supporting stand (the copper tube 35 is a copper tube on the gas supply side and copper tube 35' is a copper tube on the gas outlet side) are fitted in the interior of the substrate supporting stand 3 and these copper tubes 35 and 35' are connected to the device for the supply of cooled nitrogen gas and room-temperature nitrogen gas shown in Figure 2.

[0088] Described simply, the gas supply device shown in Figure 2 is as follows. In the figure, 101 is a tube carrying nitrogen and this tube 101 is connected to a nitrogen supply device (not shown). The tube 101 is connected to the tube 35 for the heating and cooling of the substrate stand shown in Figure 5, via a stop valve 102, mass flowmeter 103, and stop valves 104 and 105.

[0089] The branch tubes 106 and 109 branch off on each side of the stop valve 105. The branch tube 106 is connected to a spiral tube 108 via a stop valve 107 and this spiral tube 108 is connected via a stop valve 110 to the branch tube 109 and this branch tube 109 is connected to the tube 35, as shown in Figure 1.

[0090] The spiral tube 108 is immersed in liquid nitrogen 112 stored in a liquid nitrogen vat 111 and the nitrogen gas flowing in the spiral tube 108 is cooled to approximately the temperature of the said liquid nitrogen.

[0091] When it is wished to cool the silicon substrate 4, the spiral tube 108 is opened and when the film formation of the silicon oxide film is completed and it is wished to return this to room temperature, the valve 105 is opened and room-temperature nitrogen gas is fed to the tube 35.

[0092] Due to this, nitrogen gas controlled by the mass flowmeter is cooled by liquid nitrogen and flows from copper tube 35 to copper tube 35' and it is thus possible to cool the substrate supporting stand 3 and silicon 4 to a specified temperature.

[0093] Returning to Figure 1, the substrate supporting stand 3 is fitted with a sheath heater 36, a heat source for heating, and the silicon substrate 4 can be heated to a specified temperature by this sheath heater 36. The power source for this sheath heater 36 is not shown. The walls of the vacuum chamber 1 have a double structure and are fitted with a heat source 41 which heats the surface of the walls and a thermal insulation 42. In this embodiment, the wall temperature of the vacuum chamber 201 is 80°C. The power source for the heat source 41 is not shown.

[0094] Next, a method of forming an interlayer insulation film using the semiconductor manufacturing device constituted as described above is described.

[0095] First the vacuum chamber 1 is returned to atmospheric pressure and silicon substrate, 4 with the desired elements formed on it, is placed on the substrate supporting stand 3. At this time the silicon substrate 4 may also be moved automatically from a preparatory chamber, which has been evacuated, into the vacuum chamber 1, using a robot arm.

[0096] Next the interior of the vacuum chamber 1 is evacuated via exhaust port 2 to that target vacuum. The target vacuum at this time is to be higher than 1×10^{-7} Torr

[0097] Next cooled nitrogen gas is allowed to flow between copper tube 35 and pipe 35', and this cools the silicon substrate 4. The temperature of the substrate supporting stand 3 is set to be in the range -100 to -25°C. The temperature of the silicon substrate 4 at this time is to be in the range -80 to -25°C.

[0098] Next, after it is confirmed that the substrate temperature has stabilised at the specified temperature, the TMS mass flowmeter 17 is set at $1 \sim 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, stop valves 16 and 18 are opened and TMS is introduced into the vacuum chamber 1.

[0099] Furthermore, the oxygen mass flow valve 10 is set to $1 \sim 1000 \text{ cm}^3/\text{min}$, the stop valves 16 and 18 are opened and oxygen is introduced into the vacuum chamber 1. At this time, the pressure inside the vacuum chamber 201 can be kept at approximately $10\text{mTorr} \sim 500 \text{ Torr}$ by varying the conductance of the exhaust port 2. In detail, the TMS partial pressure is $2 \sim 200 \text{ Torr}$ and the oxygen partial pressure is $2 \sim 400 \text{ Torr}$.

[0100] After the oxygen flow has been stabilised, microwave energy is applied at $100 \sim 5 \text{ kWatt}$ to cause an oxygen microwave discharge. By varying the film forming time, with the time of the microwave oxygen discharge being the start of film-forming, an interlayer insulation film comprising a compound of silicon, oxygen, carbon and hydrogen, is deposited on the silicon substrate 4.

[0101] This deposition is ended by the following procedures.

[0102] First the output of microwave energy is ended and the microwave discharge stopped. The time at which this is stopped is the time at which deposition is ended.

[0103] Next stop valves 28 and 18 are closed and the supply of TMS stopped and then the stop valve 8 is closed and the supply of oxygen stopped.

[0104] Next the supply of cooled nitrogen gas along the copper tubes 35 and 35' is stopped by the procedures described below and room temperature nitrogen gas is allowed to flow.

[0105] At this time, the nitrogen mass flowmeter 32 is set to $1 \sim 10 \text{ l/min}$, the stop valves 31 and 33 are opened and nitrogen gas is introduced in the vacuum chamber 1 from the tube 34 and the silicon substrate 4 is returned to approximately room temperature with the pressure in the vacuum chamber at almost atmospheric pressure.

[0106] Finally, the interior of the vacuum chamber 1 is returned to atmospheric pressure, the silicon substrate 4 is removed and, if necessary, the next silicon substrate is placed on the substrate supporting stand 3. The forming of one interlayer insulation film is thus completed.

[0107] In this embodiment an interlayer film comprising a compound of silicon, oxygen, carbon and hydrogen, is formed under film-forming conditions such that the carbon content is greater than the silicon content.

[0108] If, in an interlayer film comprising a compound of silicon, oxygen, carbon and hydrogen, the carbon content is greater than the silicon content, it is viscous at room temperature and thus has a greater covering capability for differences in level.

[0109] It is clear that a viscous insulating film comprising a compound of silicon, oxygen, carbon and hydrogen has both a lower dielectric constant and lower hygroscopy.

[0110] Therefore, in this embodiment, it is possible to obtain a passivation film and interlayer insulation film with good level difference covering properties, low dielectric constant and low hygroscopy.

[0111] (Embodiment 2) Figure 3 shows a method of manufacturing a second embodiment of a semiconductor device according to the invention. This example relates to the application of this to an interlayer insulation film according to the invention.

[0112] Figure 3(a) shows a sectional view of the process before forming an interlayer insulation film. Thus in Figure 3(a) a process in which the elements are separated, a silicon oxide film 202 is formed on a silicon substrate 201 on which the elements are formed and then contact apertures are formed selectively in the silicon oxide film 202 in areas where electric contact can be made and then an Al – 1%, Si – 0.5% Cu (an aluminium alloy film), which will become the aluminium alloy circuit 203, is deposited and a circuit pattern is applied to the aluminium alloy film.

[0113] Next, the silicon substrate 201 is placed on the substrate supporting stand 3 in the vacuum chamber 1 of the semiconductor manufacturing device used for Embodiment 1, and an interlayer insulation film 204 is formed over the entire surface of the substrate, following the procedures shown in Embodiment 1, as shown in Figure 3(b).

[0114] Specifically, for example, an interlayer insulation film is formed under the film-forming conditions of a TMS flow of $20\text{cm}^3/\text{min}$, an oxygen flow rate of $200\text{cm}^3/\text{min}$, a deposition pressure of 0.2 Torr, microwave electrical power of 200 Watt, substrate temperature of -30°C and an application time of 2 minutes. The film-forming condition for interlayer insulation film 204 is approximately $0.5\mu\text{m}/\text{min}$.

[0115] If this material is examined using a scanning electron microscope, as shown in Figure 3(b) the interlayer insulation film 204 liquid is observed to be deposited like a shallow cup from the bottoms of the trench grooves between the circuits 203 and there are no evident voids between the circuits 203.

[0116] The present inventors formed an insulation film on a smooth-surfaced silicon substrate following the methods described above, and analysed its transmissivity using a Fourier transform infrared spectroscope.

[0117] The results of this showed that the visible absorption peaks were a Si – O – Si rocking peak and a Si – CH₃ absorption peak. The proportion of the Si – CH₃ to the Si – O – Si peak was 10 ~ 50%.

[0118] Since there is also a detection sensitivity problem, it is not possible to simply detect the contents but if a chemical wet method, in which the entire insulation film is dissolved, is used and the contents assessed using atomic absorption, the proportions of carbon and silicon are found to be from 1 : 1 to 30 : 1. Thus, the carbon content is greater in all of these cases

[0119] Also, in all cases, if the target vacuum in the vacuum chamber 1 is low, an H₂O peak is seen. Accordingly, the target vacuum in the vacuum chamber 1 should be as high as possible.

[0120] The said insulating film and interlayer insulation film 204 is a highly viscous (high-viscosity) insulator rather than an insulation film. This viscosity is measured as 100 ~ 300,000 cps and the dielectric constant is in the range 1.8 ~ 3.2.

[0121] Also when the water absorption of said insulating film and interlayer insulation film 204 is examined, there is almost no water absorption after it has been left in atmosphere for 2 days.

[0122] Also, in order to examine the thermal stability of the said insulating film and interlayer insulation film 204, it was heated *in vacuo* up to 650°C and the gas given off was analysed using a mass analyser and it was found that a small quantity of H₂O was detected at 300°C and subsequently up to 300~650°C, no H₂O peak was detected.

[0123] Also, when sample (Sample A) in which a 0.5µm silicon oxide film was formed on a silicon substrate, then a 0.9µm aluminium alloy film was formed using conventional magnetron sputtering, before aluminium circuits were formed using conventional

photoelectric light and reactive ion sputtering and a 2 μm thick insulation film was formed on the surface of this substrate using the method used for this embodiment and a sample (Sample B) in which a 2 μm thick silicon oxide film was formed on the substrate using a conventional CVD method were subjected to an electrical reliability test, it was found that Sample A had overwhelmingly greater reliability.

[0124] Since the interlayer insulation film 204 of this embodiment has viscosity, it is softer than conventional silicon oxide films of the prior art. Also, the fact that the electrical reliability of the silicon oxide film 204 is greater than that of conventional silicon oxide films of the prior art, is because, since silicon oxide film 204 is soft, it does not have the stress that silicon oxides of the prior art has and there are no faults arising from thermal stress.

[0125] (Embodiment 3) Figure 4 is a typical diagram showing the simplified structure of a semiconductor manufacturing equipment used for the embodiment of Invention 3.

[0126] In the figure, 301 is a vacuum chamber, which is connected to an exhaust device (not shown) via an exhaust port 202. The vacuum chamber 301 can be exhausted to a high vacuum by the said exhaust device and the vacuum achieved is at least 2×10^{-7} Torr.

[0127] A stainless steel substrate supporting stand 303 is fitted in the vacuum chamber 301 and a silicon substrate 304 is supported by this substrate supporting stand 303.

[0128] Multiple tubes for the supply of the various gases are connected to the said vacuum chamber 301. Thus, the stainless steel tube 305 for the supply of oxygen, the stainless steel tube 315 for the supply of TMS or other organic silane and the stainless steel tube 330 for the supply of nitrogen are connected to the vacuum chamber 301.

[0129] The tube 305, which supplies oxygen (the oxygen supply equipment is omitted for simplicity), is connected to an Al_2O_3 tube 311 via a stop valve 306, mass flowmeter 307, stop valve 308 and attachment 309. This Al_2O_3 tube 311 is connected to a stainless steel tube 313 via an attachment 312 and this stainless steel tube 313 is connected to the vacuum chamber 301.

[0130] Also, a microwave discharge cavity 310 is fitted in the course of the Al_2O_3 tube 311. (For simplicity, the microwave power source and microwave supply system are not shown.)

[0131] The stainless steel tube 313 is connected to a shower head 314 opposite the substrate supporting stand 303 in the vacuum chamber 301. Oxygen from the stainless steel tube 313 is fed into the area of the substrate supporting stand 303 via the shower head 314 and reacts with TMS before it reaches the substrate. The shower head 314 may be heated or cooled to keep it at a specified temperature in the range -70 to 100°C. (For simplicity the heat source and control mechanism are not shown.)

[0132] The tube 315 for the supply of TMS (for simplicity the supply mechanism for TMS is not shown) is connected to the vacuum chamber 301 via a stop valve 316, mass flowmeter 317, stop valve 318 and stainless steel tube 319.

[0133] If flow adjustment can be performed, a needle valve may be used in place of the mass flowmeter 317.

[0134] The stainless steel tube 319 is connected to the shower head 314 in the vacuum chamber 301. Thus, when oxygen and TMS are fed in, the gases are mixed at the shower head 314, where they are partially reacted, and the mixed gases are then fed to the substrate.

[0135] However, the use of the shower head 314 is not essential to the invention as the same effect may be achieved if organic silane and activated oxygen gas are conveyed separately to near the surface of the substrate.

[0136] The nitrogen gas may be fed from the tube 330 (for simplicity the supply mechanism for nitrogen is not shown) so that either the interior of the vacuum chamber 301 may be restored to atmospheric pressure for the removal or insertion of the substrate 304, or to reduce the time required for the temperature of the cooled silicon substrate 304 to be returned to room temperature.

[0137] The tube 330 is connected to the vacuum chamber 301 via a stop valve 331, mass flowmeter 332, stop valve 333 and tube 334.

[0138] Copper tube 335 (335 is the tube for gas on the supply side and 335' is on the exhaust side) is fitted inside the stainless steel substrate supporting stand 303 and the copper tube 335 is connected to a supply device for cooled nitrogen and room-temperature nitrogen gas.

[0139] The substrate supporting stand 303 is fitted with a sheath heater 336, a heat source for heating, and the substrate supporting stand 303 can be heated to a specified temperature by this sheath heater 336.

[0140] The power source for this sheath heater is not shown. The walls of the vacuum chamber 301 have a double structure and are fitted with a heat source 341 which heats the surface of the walls and a thermal insulation material 342 (for simplicity, the power source for the heat source 41 is not shown). In this embodiment, the wall temperature of the vacuum chamber 301 is 80°C.

[0141] Next, a method of forming an interlayer insulation film using the semiconductor manufacturing device constituted as described above is described.

[0142] First, the vacuum chamber 301 is returned to atmospheric pressure and a substrate 304 is placed on the substrate supporting stand 303. At this time the silicon substrate 304 may also be moved automatically from a preparatory chamber, which has been evacuated, into the vacuum chamber 301 via a gate valve, using a robot arm.

[0143] Next the interior of the vacuum chamber 301 is evacuated via exhaust port 302 to that target vacuum. The target vacuum at this time is to be higher than 1×10^{-7} .

[0144] Next cooled nitrogen gas is allowed to flow between copper tube 335 and copper pipe 335', and this cools the silicon substrate 304. The temperature of the substrate supporting stand 303 is set to be in the range -100 to 25°C. The temperature of the silicon substrate 304 at this time is to be in the range -80 to 25°C.

[0145] Next, after it is confirmed that the substrate temperature has stabilised at the specified temperature, the TMS mass flowmeter 317 is set at 1 ~ 100 cm³/min, stop valves 316 and 318 are opened and TMS is introduced into the vacuum chamber 301.

[0146] Furthermore, the oxygen mass flow valve 310 is set to 1 ~ 1000 cm³/min, stop valves 306 and 308 are opened and oxygen is introduced into the vacuum chamber 301.

[0147] At this time, the pressure inside the vacuum chamber 301 can be kept at approximately 10mTorr ~ 500 Torr by varying the conductance of the exhaust port 302. In detail the TMS partial pressure is 2m~200 Torr and the oxygen partial pressure is 2mTorr~400 Torr.

[0148] After the oxygen flow has been stabilised, microwave electrical power is applied at 100Watt ~ 5 kWatt to cause an oxygen microwave discharge. An interlayer insulation

film comprising oxidised silicon oxide is deposited on the silicon substrate 304 by varying the film forming time, from its start point at the time of microwave oxygen discharge.

[0149] The description of this embodiment involves a case in which activated oxygen gas is introduced directly into the vacuum chamber 301 but, since the oxygen gas mass flowmeter and microwave resonance do not readily stabilise, it is better to let this flow into a bypass until this stabilisation is reached, and introduce it into the vacuum chamber 301 after stabilisation is attained.

[0150] Film-forming is ended by the following procedures.

[0151] First the output of microwave energy is ended and the microwave discharge stopped. The time at which this is stopped is the time at which deposition is ended.

[0152] Next, stop valves 328 and 318 are closed and the supply of TMS stopped and then the stop valve 308 is closed and the supply of oxygen stopped.

[0153] Next the supply of cooled nitrogen gas along the copper tubes 335 and 335' is stopped by the procedures described below and room temperature gas is allowed to flow.

[0154] At this time, the nitrogen mass flowmeter is set to 1~10l/min, the stop valves 331 and 333 are opened and nitrogen gas is introduced in the vacuum chamber 301 from the tube 334 and the pressure in the vacuum chamber is returned to almost atmospheric pressure.

[0155] Finally, the interior of the vacuum chamber 301 is returned to atmospheric pressure, the silicon substrate 304 is removed and, if necessary, the next silicon substrate is placed on the substrate supporting stand. The forming of one silicon oxide layer of film is thus completed.

[0156] As shown in Figure 5, an interlayer insulation film was formed on the substrate (sample) on which circuits are formed, following the method used for this embodiment.

[0157] The sample was prepared as follows. A 1 μ m thick thermally oxidised silicon oxide film 402 was formed on a silicon substrate on which elements are formed (not shown) and 0.4 ~ 0.9 μ m of an Al - 1%Si - 0.5%Cu film (aluminium alloy film), is deposited on this an aluminium alloy film 403, which connects to the upper elements. Next, the aluminium alloy film is worked with conventional photoelectric light method and reactive ion etching (RIE), to form the aluminium alloy circuits 403 (Figure 5(a)).

Aluminium alloy circuits 403 are connected to the said elements via a contact hole formed in the thermally oxidised silicon oxide film 402.

[0158] This substrate 401 is placed on the substrate supporting stand 303 in the vacuum chamber 301, as shown above, and the insulation film 405 is formed following the procedures described above (Figure 5(b)).

[0159] The film-forming conditions are, for example, of a TMS flow of $20\text{cm}^3/\text{min}$, an oxygen flow rate of $200\text{cm}^3/\text{min}$, a deposition pressure of 0.2 Torr, microwave electrical power of 200 Watt, substrate temperature of -30°C and an application time of 2 minutes.

[0160] At this time, the deposition time of the insulation film 405 in the groove 404 was approximately $0.1 \sim 0.5\mu\text{m}/\text{min}$. When this material was examined using a scanning electron microscope SEM, as shown in Figure 5(b), the interlayer insulation film 204 liquid was observed to be deposited like water in a shallow cup in the bottoms of the trench grooves 404 between the circuits 405 and there are no evident voids in the insulation film 405 formed between the circuits 404.

[0161] Next a SiO_2 film 406, approximately $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ thick, was deposited by parallel flat-plate plasma CVD using conventional tetraethoxy silane (TEOS) and oxygen (figure 5(c)).

[0162] Next a via hole was formed in the SiO_2 film 406 for the aluminium alloy circuit 403 and then a second layer of aluminium alloy circuits was formed. Subsequently, the same procedures could be repeated to add the necessary layers of circuits. Since the insulation film 405 has viscosity, it is preferable that it should not be applied thickly to the aluminium circuits.

[0163] The characteristics of this embodiment are, as shown in Figure 5(b), that the film thickness a of the insulation film 405 deposited on the aluminium circuits 403 and the film thickness b of the insulation film 405 deposited in the grooves 404 are different. Thus the thickness b of the insulation film 405 deposited in the grooves 404 is thicker than the film thickness a of the insulation film 405 deposited on the aluminium alloy circuits 403.

[0164] Figure 6 shows the relationship between film thickness a and the film thickness b. As shown in the figure, during the time it takes for the groove 104 to be completely

filled, film thickness b is sufficiently greater than film thickness a . In order to do this, if the deposition of the insulation film 405 is halted at the position marked by x in the figure, the grooves 405 are filled almost completely with the insulation film 405 while almost no insulation film 405 is deposited on the aluminium alloy circuits 403.

[0165] Figure 5 shows insulation film 405 formed thinly on the upper surface of the aluminium alloy circuits 403 but formed solely on the thermally oxidised silicon oxide film 402 between the aluminium alloy circuits 403.

[0166] Since the insulation film 405 of this embodiment has a specific dielectric constant lower than that of conventional silicon oxide film, if the insulation film 405 is used solely between the circuits, this is linked with a reduction in the volume of the gaps between the circuits in a transverse direction.

[0167] Since this insulation film 405 has viscosity, it is softer than silicon oxide film. This is both an advantage and disadvantage for this insulation film 405. The fact that it has greater electrical reliability is due to its lack of the thermal stress that conventional silicon oxide films have and the consequent lack of the problems arising from thermal stress.

[0168] On the other hand this softness also causes problems in subsequent processes. One example of these is furnished by a case in which an insulation film 405 is formed over the entire surface of a first layer of aluminium alloy circuits and an aluminium alloy film, which will be made into a second layer of aluminium alloy circuits, is deposited by a conventional magnetron sputtering method, when the insulation film 405 is wrinkled by the heat during sputtering, making it impossible to achieve a consistent deposition of aluminium alloy and making it impossible to perform any subsequent processes.

[0169] By contrast, in the present embodiment, the soft insulation film 405 is present mainly between the aluminium alloy circuits, and the SiO_2 film 406, formed by conventional CVD, is on top of and in contact with the aluminium alloy film. Actually some soft insulation film 405 may be expected to be present on the aluminium alloy circuits but in the present embodiment, it is not detectable when this is examined using an electronic scanning microscope (SEM). Furthermore, since the surface of the insulation film 405 is an SiO_2 film formed by conventional plasma CVD, it causes no problems for subsequent processes.

[0170] This description of the present invention concerns a combination of TMS and oxygen but the same effect may be obtained if, apart from TMS, the organic silane may be, for example, tetraethyl silane ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$), tetramethoxysilane ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$), tetraethoxy silane ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), hexamethyldisiloxane ($\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$), tetraisopropoxysilane ($\text{Si}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_4$) or other alkoxysilane is used. A similar effect may also be achieved if xylene, phenyltrimethylsilane or diphenyltrimethylsilane is used.

[0171] A similar effect may also be achieved is a compound containing oxygen as a constituent element is used. This may be, for example, CO, CO₂, NO, N₂O, H₂O and H₂O₂.

[0172] Embodiment 4 Figure 7 shows a sectional process diagram showing the method of manufacturing the semiconductor device according the embodiment 4.

[0173] First, as shown in Figure 7(a), a 1 μm -thick thermally oxidised silicon oxide film 502 is formed on a silicon substrate 501 and then a 0.9 μm -thick aluminium alloy film, which will become aluminium alloy circuits 503, is deposited by a conventional sputtering method and then the aluminium alloy film is patterned using conventional photoelectric light and reactive etching to form the aluminium alloy circuits 503.

[0174] In the figure, 504 is a groove between the circuits. The aluminium alloy circuits 503 are connected to the elements (not shown) formed on the silicon substrate 501 via a contact aperture (not shown) formed in the thermally oxidised silicon oxide film 502.

[0175] Next, an insulation film 505 is formed on the silicon substrate 501, as shown in Figure 7(b), following the procedures shown in the embodiment, formed under the film-forming conditions of a TMS flow of 20cm³/min, an oxygen flow rate of 100cm³/min., a deposition pressure of 0.2 Torr, microwave electrical power of 500 Watt and substrate temperature of room temperature (R.T.). These film-forming conditions are an example of possible conditions and film-making is not limited to these conditions.

[0176] In such conditions, in which oxygen radicals are relatively readily generated, as shown in Figure 7(b), it is easy to create a conformal shape. Circumstances in which oxygen radicals are readily generated, means a region when, if the TMS flow rate is the same, the oxygen flow rate is great, a region where the microwave energy is great and a region where the substrate temperature is at the high end of the said range (room temperature).

[0177] Examination using a scanning electron microscope((SEM) showed, as in Figure 7(b), that the thickness of insulation film 505 was approximately the same in the base of the grooves 504 as on the circuits 503.

[0178] The characteristic of this embodiment is not the fact that the thickness of the insulation layer 505 in the bottom of the grooves 504 is the same as that on the aluminium alloy circuits 503 but that there is some thickness (0.1 ~ 0.5 μ m) of the insulation film 505 on the aluminium alloy circuits 503. It is preferable for the insulation film 505 to fill the gaps between the aluminium alloy circuits in order for the volume of the gaps in the transverse direction between the circuits to be reduced.

[0179] Next, as shown in Figure 7(c), the substrate is removed from the vacuum chamber and a SiO₂ film 506, 0.5 ~ 1.0 μ m in thickness, is formed over its entire surface using a conventional plasma CVD method. In order to improve the filling of the grooves 504, it is preferable to form the SiO₂ film 506 by plasma CVD after an insulation layer, for example, 0.2 ~ 0.6 μ m in thickness, has been deposited using organic silane and O₃ on part of this.

[0180] Subsequently and by conventional methods, the upper layer aluminium circuits are formed. Thus, contact holes for the aluminium alloy circuits 503 are formed in the desired locations and then a 0.4 ~ 1.0 μ m thick aluminium alloy film, which will become the aluminium alloy circuits, is formed and then is patterned by conventional photoelectric light and reactive ion etching to form the upper layer aluminium alloy circuits.

[0181] Finally, a 0.5 ~ 1.0 μ m thick SiO₂ film is formed by plasma CVD and a pad formed.

[0182] The semiconductor device (sample) thus obtained was subjected to an electrical reliability test. The results of this showed that the failure rate due to stress migration was markedly lower than that observed in semiconductor devices of the prior art.

[0183] This is thought to be because, since the insulation 505, which has viscosity, is in contact with the aluminium alloy circuits 503, although the SiO₂ film 506 which is subsequently formed by plasma CVD, does have some thermal stress, the thermal stress applied to the aluminium alloy circuits 503 is mitigated.

[0184] In this embodiment, one characteristic is that an insulation film 505 approximately $0.1 \sim 0.5\mu\text{m}$ in thickness, is formed on top of the aluminium alloy circuits 503. That is the tops and sides of the aluminium alloy circuits 503 are covered with a soft insulation layer 505.

[0185] With this structure, it is possible to mitigate the thermal stress of the SiO_2 film 506 being formed by plasma CVD on top of the insulation film 505 and thus inhibit stress migration.

[0186] Another characteristic of this embodiment is that not all of the interlayer insulation film is the insulation film 505. An increase in galvanic stress results not only in greater stress migration but also electromigration, which is a major causal factor in deterioration in the electrical reliability of aluminium alloy circuits.

[0187] One countermeasure against this is a design in which a TiN barrier layer is placed above and below the aluminium alloy circuits. In this structure, the aluminium atoms of the aluminium alloy circuits to which galvanic stress is applied migrate in the direction in which the galvanic stress is applied.

[0188] The aluminium atoms that migrate downstream become excess atoms for the downstream aluminium alloy circuits. Since there is a TiN barrier layer above and below the aluminium alloy circuits, they propagate along the weaker parts of the insulation films which are transversely contiguous to the aluminium alloy circuits to form transverse hillocks.

[0189] When these transverse hillocks develop markedly, they come into contact with the neighbouring aluminium alloy circuits and cause electrical short circuits.

[0190] If the gaps transverse to the aluminium alloy circuits are completely filled with soft insulation film 505, there is a decrease to the resistance between these hillocks. If, however, as in this embodiment, soft insulation film 505 is used only in the regions in contact with the aluminium alloy circuits and the rest of the gaps between the aluminium alloy circuits is filled by the SiO_2 film 506 of the prior art, there is no deterioration in the resistance to hillocks.

[0191] (Embodiment 5) Figure 9 shows a sectional process diagram of the method of manufacturing the semiconductor of Embodiment 5 of the invention.

[0192] Figure 9 (d) shows an semiconductor device obtained using the manufacturing method of this embodiment. In the figure, 701 is a silicon substrate with the elements removed and the elements formed. Silicon oxide film 702 is formed on this silicon substrate 701. Circuits 703₁, 703₂ and 703₃, of optional pattern, are formed on this silicon oxide film 702. These circuits 703₁, 703₂ and 703₃, are connected electrically through contact holes (not shown) formed in the silicon oxide film 702, to the elements (not shown) formed on the surface of the substrate.

[0193] These circuits 703₁, 703₂ and 703₃, are covered by the insulation layer 704 according to the invention and circuits 705 are formed on the insulation layer 704. This circuit layer 707 is connected electrically to the circuits 703 through via-holes formed in the insulation layer 704. The material of these circuits 703₁, 703₂ and 703₃, is an aluminium – silicon 1% - copper 0.5% alloy.

[0194] Figure 8 is a simplified diagram of the structure of a semiconductor manufacturing device used in this embodiment. In this manufacturing device, the insulation layer 704 is formed by condensation CVD. In the figure 601 is a vacuum chamber which may be evacuated to a profound vacuum through the exhaust port 602. The vacuum attained is at least 2×10^{-7} . For simplicity, the exhaust equipment is not shown.

[0195] A substrate supporting stand 603 is fitted inside the vacuum chamber 601 to support a substrate and a silicon substrate 604 is placed on this.

[0196] Tubes are connected to the vacuum chamber 601 for the supply of various gases. Oxygen gas, hydrogen gas, carbon monoxide gas, nitrogen gas and other process gases and purge gases are supplied by tube 605, TMS by tube 615 and nitrogen gas by tube 630, each of which is connected to the vacuum chamber 601.

[0197] To the tube 605, which supplies the various gases (the gas sources are not shown, for simplicity), are fitted, in order from the top, valves 606₁ to 606₉ and mass flow controllers 607₁ to 607₉.

[0198] The tube 605 is connected to a sapphire tube 611 via a valve 608 and attachment 609 and the sapphire tube 611 is connected to the vacuum chamber 601 via an attachment 612.

[0199] The tube 605 is also connected to an ozoniser 653 via valves 651 and 652. When ozone is used, the valve 608 is closed and the raw material gases pass through valve 651 to the ozoniser 653 and gas containing ozone is fed through valve 652 to the tube 605.

[0200] The raw material gases that may be fed to the ozoniser 643 are preferably oxygen gas, a mixture of oxygen gas and nitrogen gas and a mixture of oxygen gas and carbon dioxide gas.

[0201] In the course of the sapphire tube 611 is fitted a discharge electrode 610 for generating plasma by microwave discharge (for simplicity, the microwave power source and microwave system are not shown).

[0202] A light source 654 is fitted near to the sapphire tube 611 to excite the gas flowing through the tube. The excitant light is preferably ultraviolet light, which causes atomic excitation of the gas in the tube.

[0203] The tube 615 which supplies TMS (for simplicity, the TMS source is not shown) is connected to the vacuum chamber 601 via a valve 616, mass flow controller 617, valve 618 and stainless steel tube 619. The mass flow controller 617 may be replaced by a needle valve if precise flow control is possible.

[0204] For the nitrogen gas flowing in the tube 630 (for simplicity, the source of the nitrogen gas is not shown) is fed into the vacuum chamber 601 to adjust the internal pressure either in order to restore the pressure in the vacuum chamber 601 to atmospheric pressure for the substrate to be moved in or out or to reduce the time required to restore a cooled substrate 604 to room temperature. This nitrogen gas may also be fed to adjust the pressure when the insulation layer is deposited.

[0205] The tube 630 is also connected to the vacuum chamber 601 via a valve 631, mass flow controller 632, valve 633 and tube 634.

[0206] Copper tubes 635 and 635' (635 is on the supply side of the gas and 635' on the exhaust side) are fitted inside the stainless steel substrate supporting stand 603. The tube 635 is connected to supply devices for nitrogen gas that has been cooled by being passed through a cooling medium and room-temperature nitrogen gas (for simplicity, the nitrogen source and nitrogen gas cooling devices are not shown).

[0207] A sheath heater 636 is fitted as a heat source to heat the substrate supporting stand 603 (for simplicity, the power source for this is not shown) and the substrate supporting stand 603 is heated to the desired temperature by this sheath heater 636.

[0208] The walls of the vacuum chamber 601 have a double structure and are fitted with a heat source 641 and heat insulating material 642 in order to maintain consistency of the temperature distribution of the gas in the vacuum chamber 601. (For simplicity, the power source for these is not shown).

[0209] A light source 655 used in the process to raise the viscosity of the insulation at the microwave film surface region and a microwave generation power source 656 are fitted inside the vacuum chamber 601. The light source used may be, for example, an infrared light source of wavelength $2.6 \sim 3.3\mu\text{m}$ or an ultraviolet light source of wavelength $142 \sim 308 \text{ nm}$, both of which are effective as a light source for raising the temperature of a substrate. The light source 655 and microwave generation power source 656 may be used singly or as combination of multiple light sources and microwave energy sources.

[0210] The method of forming insulation films based actual procedures is described below with reference to figures 8 and 9.

[0211] First, the vacuum chamber 601 is restored to atmospheric pressure, and a substrate 604 is placed on the substrate supporting stand 603. At this time the silicon substrate may also be moved automatically from a preparatory chamber, which has been evacuated, into the vacuum chamber 601, using a robot arm. The circuits $703_1 \sim 703_3$, for example, are formed on the substrate 204

[0212] Next the interior of the vacuum chamber 601 is evacuated via exhaust port 602 to the target vacuum. The degree of attained vacuum at this time is to be higher than $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$.

[0213] Next, cooled nitrogen gas is allowed to flow between copper tube 635 and copper tube 635', and this cools the silicon substrate 204. The temperature of the substrate supporting stand 603 is set to be in the range -100 to 25°C . The temperature of the silicon substrate 4 at this time is to be in the range -80 to 25°C .

[0214] Next, after it is confirmed that the substrate temperature has stabilised at the specified temperature, the TMS mass flowmeter 617 is set at $1 \sim 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, the stop valves 616 and 618 are opened and TMS is introduced into the vacuum chamber 1.

[0215] Furthermore, the oxygen mass flow controller 607 is set to approximately $1 \sim 1000 \text{ cm}^3/\text{min}$, the valves 606 and 608 are opened and oxygen (O_2) is introduced into the vacuum chamber 601.

[0216] At this time, the pressure inside the vacuum chamber 601 can be kept at approximately $10\text{mTorr} \sim 500 \text{ Torr}$ by varying the conductance of the exhaust port 602. In detail the TMS partial pressure is $2 \sim 200 \text{ Torr}$ and the oxygen partial pressure is $2 \sim 400 \text{ Torr}$.

[0217] After the oxygen flow has been stabilised, microwave power is applied at $100 \sim 5000 \text{ Watt}$ to the discharge electrode 610 to cause an oxygen microwave discharge, as shown in Figure 9(b). An insulation film, comprising a reactive compound of oxygen plasma and TMS is deposited on the silicon substrate 704 so as to cover circuits $703_1 \sim 703_3$.

[0218] This deposition is ended by the following procedures.

[0219]] First the output of microwave energy is ended and the microwave discharge stopped.

[0220] Next, stop valves 616 and 618 are closed and the supply of TMS stopped and then the valves 606 and 608 are closed and the supply of oxygen stopped.

[0221] Next the supply of cooled nitrogen gas along the copper tubes 635 and 635' is stopped by the procedures described below and room temperature gas is allowed to flow.

[0222] At this time, the nitrogen mass flowmeter 632 is set to $1 \sim 10 \text{ l/min}$, the valves 631 and 633 are opened and nitrogen gas is introduced in the vacuum chamber 601 from the tube 634 and the silicon substrate is returned to approximately room temperature with the pressure in the vacuum chamber 601 at almost atmospheric pressure.

[0223] Finally, the interior of the vacuum chamber 601 is returned to atmospheric pressure, the silicon substrate 604 is removed and, if necessary, the next silicon substrate is placed on the substrate supporting stand 603. The forming of one insulation film is thus completed.

[0224] During the forming of the said insulation film 704, the specific process conditions are, typically, a TMS flow of $20\text{cm}^3/\text{min}$, an oxygen flow rate of $200\text{cm}^3/\text{min}$, a deposition pressure of 0.2 Torr, microwave electrical power of 200 Watt, substrate temperature of -30°C . The deposition rate of the insulation film 301 at this time is $0.5\mu\text{m}/\text{minute}$.

[0225] The discharge time is 40 minutes and a insulation film 704 $2\mu\text{m}$ thick was formed. The viscosity of the insulation film 301 was less than 10,000 cp and it was soft enough for a pinset to be inserted easily.

[0226] Next, as shown in Figure 9(c), for example, the viscosity of the area of the insulation film 704 near the surface was selectively increased, following the method described below, after a via hole 706 to the circuit 703₂ had been formed in the insulation film 704.

[0227] First, a substrate 704 is again placed in the vacuum chamber 601.

[0228] Next, for example, the hydrogen flow rate is set to $150\text{cm}^3/\text{min}$ using the mass flow controller 607₆, and then the valve 606₆ is opened and a 200W high frequency is applied to the discharge electrode 610 and hydrogen plasma passes along a sapphire tube 611 into the vacuum chamber 601 and also the substrate 704 is heated to, for example, 300°C by the heater 636. Thus, the substrate 704 is exposed for, for example, 10 minutes in a hydrogen plasma atmosphere. The pressure in the vacuum chamber 601 is, for example 1 Torr.

[0229] Next nitrogen gas is passed from copper tube 635 to copper tube 635' and nitrogen gas is fed into the vacuum chamber 601 from the tube 634 by the same procedures as described above. After the substrate temperature reaches near room temperature, the substrate 704 is removed from the vacuum chamber 601.

[0230] The insulation film 704, which has been subjected to a process to increase the viscosity near the surface, has a viscosity of above 10,000 cp and is too hard to be readily penetrated by a pinset.

[0231] Finally, as shown in Figure 9(d), circuit 703 at the bottom of the contact aperture 706 is cleaned by an appropriate cleaning process and then a metal layer, which will become the circuit 705, is formed by magnetron sputtering on the insulation film 704. Then the said metal layer is treated with photoelectric light and reactive ion etching.

[0232] Sections of a semiconductor device formed by the method of this embodiment and of the semiconductor formed by the technique of the prior art, in which no viscosity increasing treatment of the part near the surface has been carried out, were examined using a scanning electron microscope.

[0233] The results of this showed that the semiconductor of the present embodiment, as shown in Figure 9(d), was well shaped, including the shapes of the upper surface and the side-wall of the contact aperture 706. Steep surfaces due to change in viscosity are observable at locations approximately $0.1\mu\text{m}$ from the side surface of the insulation film 704 and approximately $0.05\mu\text{m}$ from the side wall of the contact aperture 706. The insulation film 704 fills the grooves between the circuits and the level differences between the circuits completely and without gaps.

[0234] By contrast, in the semiconductor formed by the method of the prior art, although the insulation film 704 fills the grooves between the circuits and the level differences between the circuits completely and without gaps, since the side surfaces of the insulation film 704 and side walls of the contact aperture 706 have not been treated to improve viscosity, the surfaces show small irregularities. Since the viscosity of the insulation film itself is low, the shape of the contact aperture 706 is deformed.

[0235] An electrical reliability test was also performed on the semiconductor device of this embodiment and the semiconductor device of the prior art and it was found that the circuit life of the semiconductor device of this embodiment was approximately 10% longer than that of the semiconductor device of the prior art.

[0236] One reason for this difference is deterioration of the semiconductor device of the prior art. For example, surface irregularities of the insulation film 704 caused by the plasma used in magnetron sputtering and other sputtering methods, leak currents caused by breaks in chemical bonds of the constituent molecules of the insulation film 704 and circuit contact failures due to deformation of the contact aperture 706, are inhibited by the viscosity increasing treatment of the area near the surface of the insulation film 704 performed in the present embodiment.

[0237] Comparison between the insulation film of the prior art and the insulation film formed by the method of the present embodiment was made by forming each of these on a flat-surfaced silicon substrate.

[0238] One of these was an insulation film (with viscosity less than 10,000 cp) formed by conventional condensation CVD and the other was an insulation film formed by a similar condensation CVD method, but which had also been subjected to prolonged viscosity-increasing treatment as described above so that a majority of the film had a higher viscosity (of at least 10,000).

[0239] Atomic composition tests, using a combination of transmission Fourier transform infrared spectroscopy, chemical wet methods, atomic absorption analysis and mass analysis, and water absorption tests were performed on these insulation films and it was found that, within the detection limits, the films had the same properties.

[0240] The main absorption peaks detected by infrared spectroscopic analysis were a Si – O – Si elastic vibration peak and a Si – CH₃ elastic vibration peak. The strength ratio of the Si – CH₃ peak to the Si – O – Si peak was 10 ~ 50% in all insulation films. In all insulation films, an H₂O peak was evident when the target vacuum in the vacuum chamber 601 was low. This indicates that the vacuum in the vacuum chamber should be as high as possible. In the chemical wet test, all the insulation film on the silicon substrate was dissolved and evaluated by atomic absorption and mass analysis. It was found that the proportion between constituent C and Si was 1.1 : 1 to 20 : 1. In all insulation films, the carbon content was greater.

[0241] Evaluation of water absorptivity showed that no insulation film absorbed appreciable quantities of water when left in atmosphere for 2 days. When the insulation films were heated to 650°C in a total vacuum and the gases given off were analysed by a mass analyser, it was found that, although H₂O was weakly detected at 300°C and there was a subsequent H₂O related peak between 300 and 600°C, no H₂ peak was detected.

[0242] It is clear from these results that the overall properties of an isolation film formed by condensation CVD are not greatly changed when the viscosity is increased in the regions near the surface.

[0243] Therefore, the excellent properties of low dielectric constant and low hygroscopy possessed by insulation films of the prior art that are formed by condensation CVD do not deteriorate when viscosity is increased in the regions near the surface. Rather, when it is treated to increase viscosity, the bonds between the molecules near the surface are strengthened and this tends to further lower the dielectric constant and hygroscopy.

[0244] If the state of the insulation film is maintained such that only the region near the surface has higher viscosity and the other parts have low viscosity, it then has properties that are highly advantageous for an insulation layer between circuits (an interlayer insulation film). High viscosity near the surface gives stability of position and shape to the via-holes and other through-holes formed selectively in the insulation film. It is also possible to prevent damage to the insulation film due to sputtering plasma during a forming process of a metal circuit layer using magnetron sputtering or other sputtering technique after the insulation film has been formed and to prevent leaked currents between the circuits separated by the insulation films.

[0245] On the other hand, the fact that the interior of an insulation film is viscous means that there is no risk of the insulation film exerting stress on the circuits below it and that the level difference covering properties and flatness of the insulation film are improved and breaks in circuits due to stress migration are prevented.

[0246] As has been stated above, the performance of viscosity increasing process on the regions of an insulation film near the surface is an effective means of obtaining an insulation film with good dielectric constant, hygroscopy and good level difference covering properties and which is resistant to deformation and damage from plasma etc. [00247] It is also possible to have the following variations of this embodiment.

[00248] For example, a viscosity increasing process on the area near the surface may be performed after an insulation film 704 has been deposited by condensation CVD and before the substrate 701 is removed. If such a process is performed, it is possible to prevent changes in the position or shape of a via hole due to deformation of the insulation film 701 during the process in which the via hole is created in the insulation film 701. [0249] It is preferable to maintain vacuum during the viscosity-increasing process on the area near the surface performed after the insulation film 704 has been deposited by condensation CVD. This is because, if the insulation 704 is exposed to atmosphere immediately after being deposited, there is a tendency for fine particles and moisture to adsorb to the poorly viscous surface and these fine particles and the like have an adverse effect on the film properties of the insulation film 704 and on the circuits 706 subsequently formed on it.

[0250] The viscosity increasing process on the regions of an insulation film 704 solely near its surface after it has been deposited by condensation CVD should preferably be performed in the same vacuum chamber to prevent damage to, or adsorption of fine particles etc to, the insulation film 701 when it is moved.

[0251] In this embodiment the technique used is one in which TMS and oxygen radicals are reacted in a gaseous phase and the product is condensed on the surface where the deposit is to be placed (condensation CVD). The product is thought to be a polymerisation product of organic silane and oxygen radicals. The starting material organic silane monomer may also be an organic silane other than TMS. This may be, for example, tetraethylsilane, tetramethylsilane, tetraethoxysilane, hexamethyldicycloxane or tetraisopropylsilane. In addition to oxygen gas, the oxygen radical that is reacted with organic silane may be, for example, ozone, CO, CO₂, NO, N₂O, NO₂, H₂O₂ and the like.

[0252] In this embodiment an organic radical atmosphere may be used to increase the viscosity of the insulation film near its surface after it has been formed by condensation CVD.

[0253] The actions of this are that a reaction is caused between side chains, Si terminals, O- terminals and other reactive parts and polymerisation products of organic silane and oxygen radical (e.g. $(-\text{Si}(\text{R}^1 \text{R}^2) - \text{O}-)_n$, where R^1 and R^2 are side-chains), causing polymerisation cross-linking between or within the molecules that constitute the insulation film 704, making the structure of the insulation film stronger.

[0254] This strengthening by crosslinking is a requirement for insulation films from the point of view of semiconductor device technology. It also promotes the lower dielectric constant and low hygroscopy of the insulation film.

[0255] In light of this action, it is possible that when the process to increase viscosity near the film surface is performed, it may also involve something other than oxygen radicals.

[0256] Another means whereby the cross-linking may be caused in an insulation film 704, formed by condensation CVD, and increase its viscosity solely in areas near the surface may be one in which active substances that contain oxygen atoms are supplied to the areas near the surface of the insulation film 704. This may be, for example, plasma ozone of a gaseous atmosphere containing molecules with oxygen atoms.

[0257] Here, molecules with oxygen atoms, may be, for example, comprised of elements that are the same as the elements in the insulation film 704 (such as CO and CO₂) or those that are comprised of elements that are present in the isolation film 704 and elements that readily dissociate from the insulation film 704 (e.g. NO, N₂O, NO₂, H₂O and H₂O₂)

[0258] Hydrogen radicals may also be used to increase the viscosity of an insulation film 704 solely in areas near the surface. The actions of these on the constituent molecules of the insulation film 704 (e.g. $(-\text{Si}(\text{R}^1\text{R}^2)-\text{O}-)_n$; where R¹ and R² are side-chains) are such that that a reaction is provoked in the Si – O – network so that R¹ – Si and R² – Si are each detached, as R¹ – H and R² – H, from the Si – O – network, further strengthening the chemical bonds in the insulation film.

[0259] A method in which specific functional groups in the insulation film 704 are vibrated and excited to promote their reaction may be used to increase the viscosity of a insulation film 704 solely in areas near the surface. It is preferable to use excitation light on OH bonds, which are thought to be present in very small amounts in the insulation film 704 to be a factor in low viscosity of the film.

[0260] The light that has an effect on viscosity increase corresponds to the absorption wavelength of the OH bond. This is approximately 2.6 ~ 3.3μm infrared light. Infra red length with a wavelength of 3.3 ~ 3.5 μm, which excites CH bonds thought to be in the side chains R¹ and R², is also effective in increasing viscosity of insulation film 704.

[0261] It is also effective to irradiate the film with ultraviolet light to excite the atoms of the insulation film in order to increase the viscosity near its surface. In particular, ultraviolet light with a wavelength of 142 ~ 308nm has been markedly effective. An exima lamp has been used but other light sources may also be used.

[0262] The part near the surface of the insulation film alone may be heated to increase the viscosity near the surface of the insulation film 704.

[0263] For example, if a substrate on which an insulation film 704 with low viscosity is formed is exposed to microwaves, the water molecules present in the structure of the area near the surface are excited and the area near the surface alone is heated, promoting a cross-linking reaction between the constituent molecules of the insulation film 704.

[0264] The atmosphere in which this reaction takes place should be a gas, such as nitrogen gas or argon gas, that does not inhibit cross-linking or a reduced-pressure atmosphere. It may also be a gas atmosphere containing molecules that have oxygen atoms which are active in promoting the cross-linking reaction which is generated by microwaves.

[0265] For example, a rapid heating device using infrared lamp heating may be used. If the rate of heating is too slow when this is used, not only the surface layer but also deeper parts of the insulation film 704 are heated and the cross-linking reaction occurs in these parts. This is not preferable as stress is applied to circuits 703₁ ~ 703₃, which are below the insulation film 704.

[0266] If it is considered that the specific heat, heat conduction rate and cross-linking reaction of an insulation film 704 are temperature-dependent, it is necessary that the rate of temperature rise is at least approximately 10°C per second. The temperature reached should preferably be at least 450°C to 700°C. After the substrate has reached this temperature, it is preferable to reduce the temperature rapidly to 450°C or below in order to prevent thermal deformation of the circuits 703₁ ~ 703₃.

[0267] As will be described below, in the various methods of increasing the viscosity of the area of an isolation film near its surface, the various process conditions, including the raw materials, and viscosity, of the insulation film 704, the depth at which the viscosity is increased, final viscosity and, when necessary, processing temperature, gas pressure, gas flow rate, discharge output, light quantity, processing time and rate of temperature rise, may be varied as appropriate.

[0268] Figure 8 shows the structure of one device suitable for processes such as the viscosity increasing processes described above and processes to increase the viscosity of an insulation film but, when necessary, a part of the structure of the device shown in Figure 8 may also be used. For example, the part used for the increase of viscosity in areas near the surface of an insulation film may be distinguished from the part used for depositing an insulation film and only the necessary part is then used.

[0269] A silicon substrate is used in the present invention but other substrates, such as GaAs substrate, ZnSe substrate and SOi substrate, may also be used.

[0270] In the present embodiment, the process of forming contact apertures selectively in the insulation film 704 is performed by a separate device but it is also possible to use a device that performs the process of depositing the insulation film, increasing the viscosity of areas near its surface, and forming contact apertures continuously with vacuum maintained. This series of processes may be performed in the same vacuum chamber.

[0271] As has been described below, in methods in which crosslinking reaction is provoked in the insulation film 704 with low viscosity, either on its surface or near the side wall of the contact aperture 706, in order to increase the viscosity of areas solely near the surface or near the side wall of the contact aperture 706, the viscosity may be increased in deeper parts of the insulation film 704, which is undesirable as stress is applied to circuits 703₁ ~ 703₃.

[0272] If the maximum film thickness of insulation film 704 in order to prevent stress being applied to circuits 703₁ ~ 703₃, is T_{\max} , and the maximum distance from the surface of an insulation film 704 of the area in which viscosity is increased is d_{\max} , then it is preferable that, approximately, $d_{\max} \leq 0.1 T_{\max}$.

[0273] In consideration of the minimum necessary value to prevent deformation of the insulation film 704 and damage due to plasma, and a value capable of effectively mitigating this deformation and damage, the distance d_{\max} , the maximum distance of the area in an insulation film 704 where viscosity is high from the surface or side wall of a contact aperture 706 should preferably be $10\text{nm} \leq d_{\max} \leq 100\text{nm}$.

[0274] As stated above, another means of achieving a structure with high viscosity near the surface is one in which, rather than increasing the viscosity of an area of an insulation film 704 with low viscosity (insulation film 1), another insulation film with high viscosity (insulation film 2) may also be formed.

[0275] When this is done, the thickness of the insulation film 2 may be varied optionally, not necessarily in the range of d_{\max} , as necessitated by the material of the insulation film 2 and the design of the semiconductor device. Insulation film 2 should preferably be formed after the formation of the insulation film 1 and before the process in which the via hole is formed. It may also be formed after the formation of the via-hole. In such cases, it is possible to form the insulation film 2 on the bottom surface of the via-hole. If the

film thickness of the insulation film 2 formed on the base surface of the via hole is great, it is necessary to form a via hole again.

[0276] In, for example the condensation CVD method used in the present invention, the process conditions used are such that the viscosity of the insulation film is increased for the insulation film 2, which has a higher viscosity than the insulation film 1.

[0277] Specifically, for example, the degree of polymerisation of the polymerisation product of organic silane and oxygen radicals may be increased, either by reducing the flow rate of starting material oxygen gas in comparison with the organic silane gas or by increasing the discharge output for the generation of oxygen radicals.

[0278] The formation process for the insulation film 2 may be, for example, a tetraoxysilane (TEOS) – ozone method or a polymerisation process of organic substances to form a high-molecular film.

[0279] The formation of insulation film 2, which is after the formation of insulation film 1, should preferably be performed continuously with vacuum maintained. If the substrate is exposed to atmosphere immediately after the deposition of the insulation film 1, there is a tendency for fine particles and moisture to be adsorbed to the surface of the film, which has low viscosity, and this may have an adverse effect on the film quality of the insulation film and the circuits formed on this.

[0280] The formation of insulation film 2, which is after the formation of insulation film 1, should preferably be performed in the same vacuum in order to prevent any damage which may be caused when the film is moved and adsorption of fine particles and moisture.

[0281] After the formation of the insulation film 1 by condensation CVD and before the formation of the condensation film 2, a process may be performed in which the viscosity of the area near the surface of the insulation film is increased (insulation film 704).

[0282] In this embodiment, the description has involved a case in which condensation CVD is used but methods other than condensation CVD of forming low-viscosity films may also be used. The properties of low dielectric constant, low hygroscopy and low viscosity, which are required for an insulation film, are based on requirements such as high-speed reactivity of the circuits, thermal stress and height difference covering properties.

[0283] In particular, it is necessary to form an insulation film with low viscosity on the substrate as a countermeasure to deal with problems such as height difference covering properties, thermal stress and surface flatness. It is the object of the present invention to maintain the required properties of low dielectric constant, low hygroscopy and low internal viscosity while improving resistance to film damage and improvement of process precision, by forming a structure with high viscosity solely in an area near the surface of the film.

[0284] However, the scope of the invention is not limited by the embodiments described above. For example in the above embodiments, the descriptions have involved the application of the present invention to interlayer insulation films but the present invention may also be applied to passivation films.

[0285] In such cases, as shown in Figure 10, when a large area of passivation insulation film 805 is present in the vicinity of the bonding pad and near the peripheral circuits, a dummy pillar 806 is formed when circuit 803 is formed by patterning of the aluminium alloy film. Passivation insulation film 805 is formed by the same method as for the interlayer insulation film 204.

[0286] A different material from the said silicon oxide film 804, such as plasma CVD silicon oxide film and silicon nitrate film, may be used to form the dummy pillar 806.

[0287] The problem of deformation of the passivation insulation film 805 by the pressure applied to the circuits 803 during bonding and other processes, may be prevented by this. In the figure 801 is a silicon substrate and 807 is a via-hole,

[0288] The same effect may be achieved by curing the surface of the passivation insulation film at a low temperate of no higher than 300°C instead of forming a dummy pillar 806.

[0289]

[Effects of the Invention] When the methods according to the invention are used, it is possible to produce an insulation film which has a good shape in a precise area and is capable of filling cavities.

[Simple Description of the Figures]

[Figure 1] A typical diagram showing the simplified structure of a semiconductor manufacturing device according Embodiment 1 of the invention

[Figure 2] A typical diagram showing the nitrogen gas feed equipment.

[Figure 3] A typical diagram showing the simplified structure of a semiconductor manufacturing device according Embodiment 2 of the invention.

[Figure 4] A typical diagram showing the simplified structure of a semiconductor manufacturing device according Embodiment 3 of the invention.

[Figure 5] A process sectional diagram showing the manufacture of a semiconductor device according Embodiment 3 of the invention.

[Figure 6] A figure showing the dependency of the film thickness of an insulation film on its foundation.

[Figure 7] A process sectional diagram showing the manufacture of a semiconductor device according to Embodiment 4 of the invention.

[Figure 8] A typical diagram showing the simplified structure of a semiconductor manufacturing device according Embodiment 5 of the invention

[Figure 9] A process sectional diagram showing the manufacture of a semiconductor device according to Embodiment 5 of the invention.

[Figure 10] A figure showing a method of preventing deformation of a soft passivation insulation film according to the invention.

[Legend]

1 ... vacuum chamber

2 ... exhaust port

3 ..., substrate supporting stand

4 ... silicon substrate

5, 15, 19, 30, 34 ... tubes

6, 8, 16, 18, 31, 33 ... stop valves

7, 17, 32 ... mass flowmeters

9, 12 ... attachment

10 ... cavity

11 ... Al_2O_3 tube

36 ... sheath heater

35, 35' ... copper tube
41 ... heat source
42 .. thermal insulation material
101 ... tube
102, 104, 105, 107, 110 ... stop valves
103 ... mass flowmeter
106, 109 ... branch tube
108 ... spiral tube
111 ... liquid nitrogen vat
112 ... liquid nitrogen
201 ... silicon substrate
202 ... silicon oxide film
203 ... tube
204 ... interlayer insulation film
301 ... vacuum chamber
302 ... exhaust port
303 ... substrate supporting stand
304 ... silicon substrate
305, 315, 330, 334 ... tubes
306, 308, 316, 318, 331, 333 ... stop valves
307, 317, 332 ... mass flowmeter
309, 312 ... attachment
310 ... cavity
311 ... Al_2O_2 film
319 ... stainless steel tube
335, 335' ... copper tube
401 ... silicon substrate
402 ... silicon oxide film (insulation film 1)
403 ... aluminium alloy circuit
404 ... groove between circuits
405 ... silicon oxide film (insulation film 2)

406 ... SiO₂ film (insulation film 3)
 501 ... silicon substrate
 502 ... silicon oxide film (insulation film 1)
 503 ... aluminium alloy circuit
 504 ... groove between circuits
 505 ... silicon oxide film (insulation film 2)
 506 ... SiO₂ film (insulation film 3)
 601 ..., vacuum chamber
 602 ... exhaust port
 603 ... substrate supporting stand
 604 ... silicon substrate
 605, 615, 630, 634 ... tubes
 606₁ ~ 606₉ ... valves
 608, 616, 618, 631, 633, 651, 652 ... valves
 607₁ ~ 607₉, 617, 632 ... mass flow controllers
 609, 612 ... attachments
 610 ... plasma generating discharge electrodes
 611 ... sapphire tube
 619 ... stainless steel tube
 635, 635' ... copper tubes
 636, 641 ... heaters
 642 ... thermal insulation material
 653 ... ozoniser
 654, 655 ... light source
 656 ... microwave generating electrodes
 701 ... silicon substrate
 702 ... silicon oxide film
 703₁ ~ 703₃ ... circuits (dielectric film 1)
 704 ... insulation film
 705 ... circuits dielectric film 2)
 706 ... connection hole

Figure 1

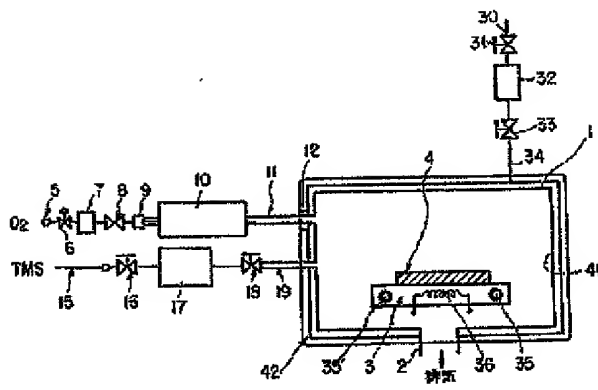


Figure 3

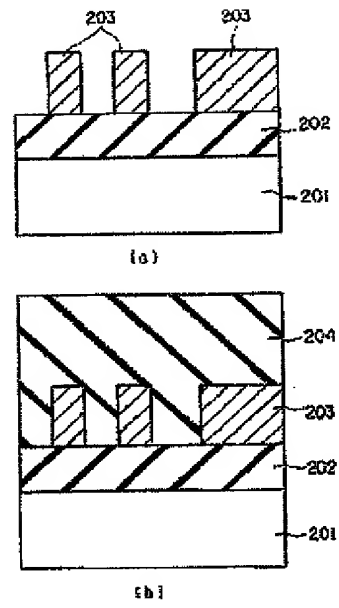


Figure 2

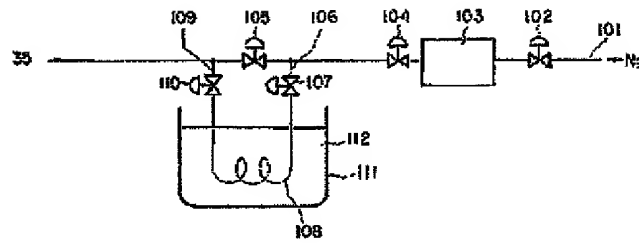


Figure 4

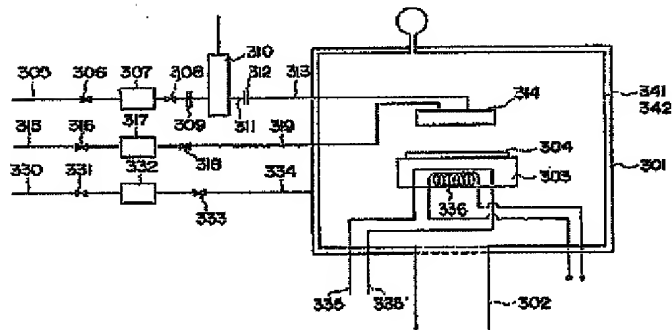


Figure 6

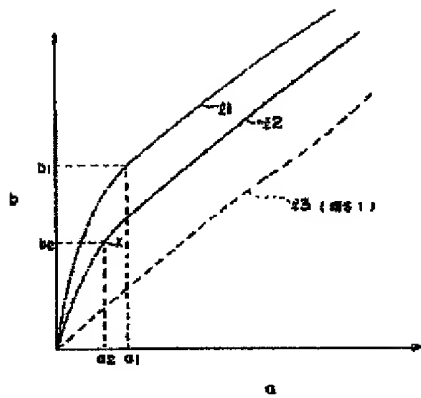


Figure 5

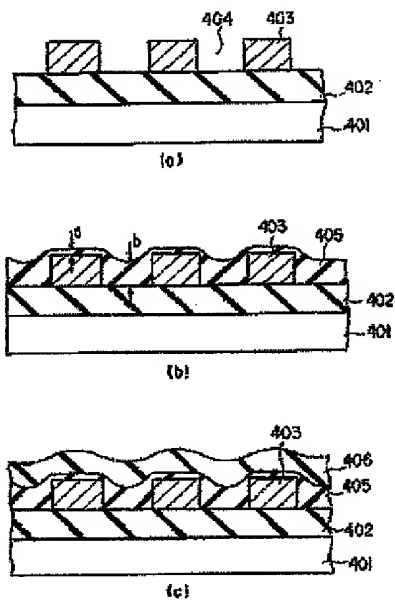


Figure 7

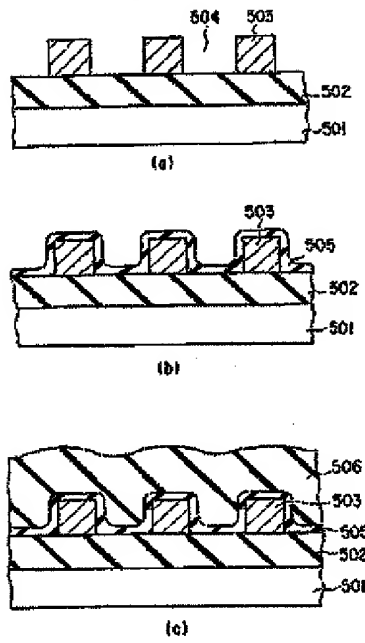


Figure 8

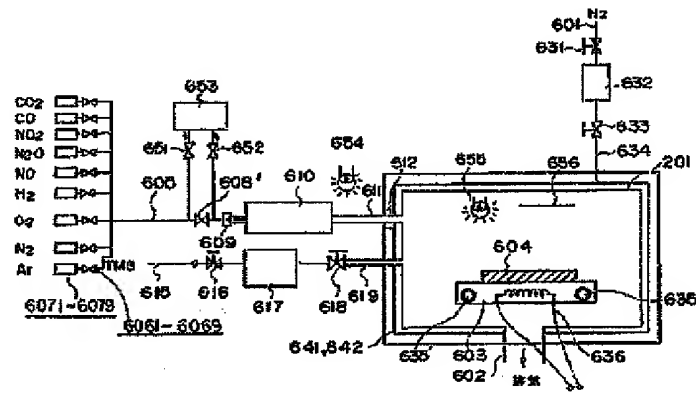


Figure 9

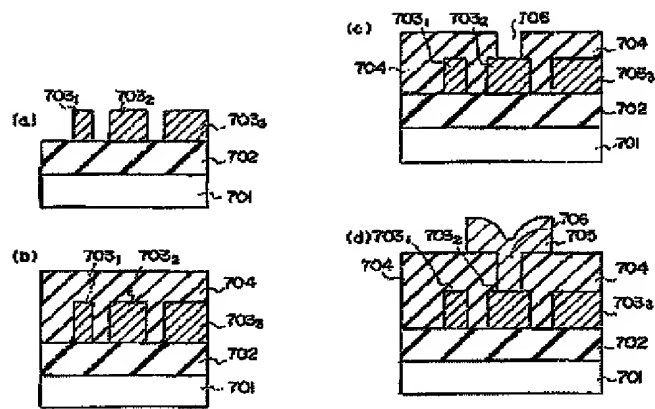
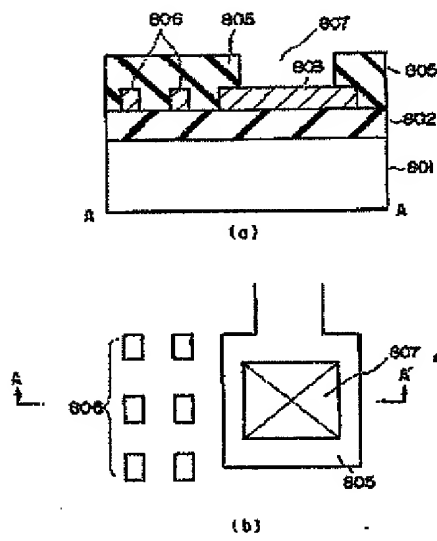


Figure 10



(10)日本国特許庁 (J.P.)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-237785

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)IntCl ⁴	優先番号	国内登録番号	F I	特許表示箇所
H01L 21/818			H01L 21/818	X
21/788			21/90	K
21/51			21/95	

審査請求 未請求 請求項の数 5 頁 21 (全 21 頁)

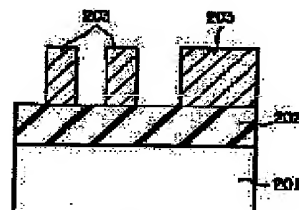
(21)出願番号	特願平9-68830	(71)出願人	000003079 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区瀬川町72番地
(22)出願日	平成8年(1996)3月26日	(72)発明者	伊藤 仁 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(31)優先権主張番号	特願平7-342894	(72)発明者	森田 明子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(32)優先日	平7(1995)12月28日	(72)発明者	長瀬 高 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(33)優先権主張国	日本 (J.P.)	(74)代理人	弁護士 徳江 武彦

(54)【発明の名称】 半導体装置およびその製造方法

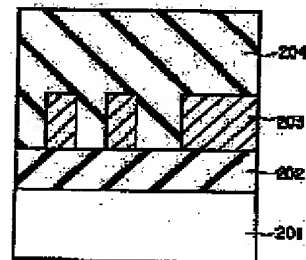
(57)【要約】

【課題】 高段差接合性、低誘電率かつ低吸湿性の層間絶縁膜を提供すること。

【解決手段】 層間絶縁膜203として、シリコン、炭素、炭素および水素の化合物からなり、かつ室温で粘性を有し、粘度が1.00c.p.s以上300000c.p.s以下の絶縁膜を用いる。



(a)



(b)

【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、かつ炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きい絶縁膜が、層間絶縁膜および保護絶縁膜の少なくとも一方に用いられたことを特徴とする半導体装置。

【請求項2】シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、室温で粘性を有し、かつ粘度が 1000 cP 以上 300000 cP 以下である絶縁膜が、層間絶縁膜および保護絶縁膜の少なくとも一方に用いられたことを特徴とする半導体装置。

【請求項3】前記絶縁膜は、比誘電率が1.8以上3.2以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の半導体装置。

【請求項4】素子が形成された半導体基板と、この半導体基板上に設けられた第1の絶縁膜と、この第1の絶縁膜上に設けられ、該第1の絶縁膜に形成された接続孔を介して前記素子と電気的に接続するものを含む複数の配線と、

これら配線の全面およびこれら配線間の前記第1の絶縁膜上に形成され、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、かつ炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きい第2の絶縁膜とこの第2の絶縁膜上に形成され、該第2の絶縁膜とは材料が異なる第3の絶縁膜とを具備してなることを特徴とする半導体装置。

【請求項5】素子が形成された半導体基板上に第1の絶縁膜を形成する工程と、

この第1の絶縁膜に接続孔を形成して前記素子に電気的に接続するものを含む複数の配線を前記第1の絶縁膜上に形成する工程と、

これら配線間の前記第1の絶縁膜上に、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、かつ炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きい第2の絶縁膜を形成する工程と、

前記配線および第2の絶縁膜上に該第2の絶縁膜とは材料が異なる第3の絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項6】第1の導電膜と、

この第1の導電膜を覆うように形成された絶縁膜と、この絶縁膜に設けられ、該絶縁膜に形成された接続孔を介して前記第1の導電膜と電気的に接続する第2の導電膜とを具備してなり、

前記絶縁膜のうち、前記接続孔以外の部分における前記第2の導電膜との界面近傍部分の粘度が 10000 cP 以上、第2の導電膜との界面近傍部分以外の部分の粘度が 100000 cP 未満であることを特徴とする半導体装置。

【請求項7】第1の導電膜を覆う粘度が 100000 cP 未満の絶縁膜を形成する工程と、

この絶縁膜上に前記第1の導電膜に電気的に接続する第2の導電膜を形成するとともに、前記絶縁膜の表面近傍

部分の粘度を 10000 cP 以上にする粘度増加処理を行なう工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項8】第1の導電膜を覆う粘度が 10000 cP 未満の第1の絶縁膜を形成する工程と、

この第1の絶縁膜上に粘度が 100000 cP 以上の第2の絶縁膜を形成する工程と、

この第2の絶縁膜上に前記第1の導電膜に電気的に接続する第2の導電膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、層間絶縁膜、保護絶縁膜（パッシベーション膜）などの絶縁膜に特徴がある半導体装置およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータや通信機器の重要部分には、多数のトランジスタや抵抗等を電気回路を達成するようにむすびつけ、1チップ上に集積化して形成した大規模集積回路（LSI）が多用されている。このため、機器全体の性能は、LSI単体の性能と大きく結び付いている。

【0003】LSI単体の性能向上は、集積度を高めること、つまり、素子の微細化により実現できる。しかし、素子の微細化に関して現在ではプロセス上種々の問題が発生している。

【0004】例えば、Al合金配線を例にとると、配線幅、配線間隔について微細化は進む一方であるが、配線厚については緩やかな傾向でしか微細化が進んでいない。このため、Al合金配線を覆うようにシリコン酸化膜を形成した場合、配線間の溝は完全にはシリコン酸化膜で埋め込まれず、絶縁膜中に空洞（ボイド）が生じる。この空洞は H_2O 等が残留する原因となり、これが後にじわじわとにじみ出てAl合金配線が腐食するという問題が生じる。

【0005】また、従来のシリコン酸化膜は、本質的に持つ膜応力、つまり、大きな張応力のために、Al合金配線が断線する（サーマルマイグレーション）現象が生じるという問題がある。

【0006】空洞を形成せずに配線間の微細な溝を埋め込む方法として、例えば、スピンドル・オン・ガラス（SOG: Spin On Glass）を塗って焼固める方法が知られている。

【0007】この方法では、微細な溝にSOGを塗り込むために、SOGは低粘度である必要がある。低粘度のSOGは、焼き固めときの堆積収縮が大きく、割れが生じたり、また、水分も十分に排除されない。したがって、この方法には、その後の工程で、Al合金配線が腐食するという問題があった。

【0008】一方、次世代のより高速な半導体装置を製

造するためには、Al合金配線間を分離する層間絶縁膜は今よりも低誘電率であることが望まれている。この要請に対して、例えば、Fを添加したシリコン酸化膜（F添加シリコン酸化膜）が有望視されている。

【0009】しかし、誘電率を低くするためにF濃度を高くすると、吸湿性が増加するため、プロセス中にF添加シリコン酸化膜から水が放出し、層間絶縁膜としての機能が低下したり、Al合金配線が腐食するという問題が生じる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 上述の如く、層間絶縁膜としてシリコン酸化膜を用いた場合、埋め込み形状が良好でないため、空洞を形成せずに微細な配線間の水平方向の隙間（溝）を埋め込むことができなかった。このため、配線間に水が残存し、配線が腐食するという問題があった。

【0011】そこで、配線間の微細な溝に低粘度のSiO₂を塗って凝固する方法が提案された。しかし、低粘度のSiO₂は、焼き固めたときの堆積収縮が大きく、割れが生じたり、また、水分も十分に除去されない。したがって、その後の工程で、配線が腐食するという問題があった。

【0012】一方、次世代のより高度な半導体装置を製造するための低誘電率の層間絶縁膜として、F添加シリコン酸化膜が有望視されている。しかし、誘電率を低くするためにF濃度を高くすると、吸湿性が増加するため、プロセス中にF添加シリコン酸化膜から水が放出し、層間絶縁膜としての機能が低下したり、配線が腐食するという問題があった。

【0013】本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、微細領域を埋め込むのに有効な絶縁膜を有する半導体装置およびその製造方法を提供することにある。

【0014】特に本発明（請求項1～請求項3）は、従来よりも埋め込み形状が良く、低誘電率かつ低吸湿性の層間絶縁膜および保護絶縁膜の少なくとも一方として有効な絶縁膜を有する半導体装置を提供することにある。

【0015】特に本発明（請求項4、請求項5）は、従来よりも埋め込み形状が良く、低誘電率かつ低熱応力の層間絶縁膜として有効な絶縁膜を有する半導体装置およびその製造方法を提供することにある。

【0016】特に本発明（請求項6～請求項8）は、従来よりも埋め込み形状（高度差特性）が良く、かつ後工程（例えば接点孔の形成工程、配線の形成工程）に与える影響が少ない層間絶縁膜として有効な絶縁膜を有する半導体装置およびその製造方法を提供することにある。

【0017】【発明の構成】

【0018】

【課題を解決するための手段】

【概要】 上記目的を達成するために、本発明に係る半導体装置（請求項1）は、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、かつ炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きい絶縁膜が、層間絶縁膜および保護絶縁膜の少なくとも一方に用いられたことを特徴とする。

【0019】また、本発明に係る他の半導体装置（請求項2）は、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、室温で粘性を有し、かつ粘度が1000cP以上30000cP以下である絶縁膜が、層間絶縁膜および保護絶縁膜の少なくとも一方に用いられたことを特徴とする。

【0020】ここで、室温とは、概ね15～30℃の範囲の温度である。

【0021】また、本発明に係る他の半導体装置（請求項3）は、上記半導体装置（請求項1、請求項2）において、前記絶縁膜の比誘電率が1.9以上3.2以下（好ましくは2.5以下）であることを特徴とする本発明（請求項1～請求項3）の好ましい形態は以下の通りである。

【0022】（1）前記絶縁膜は、主鎖として $\{S_i(R1)_2-O-Si(R1)_2-O-\}_n$ の構造を持ち、R1が C_nH_{2n+1} （nは正の整数）である。

【0023】（2）前記絶縁膜は、主鎖として $\{S_i(R1)_2-O-Si(R1)_2-O-\}_n$ の構造を持ち、R1が $-O-C_nH_{2n+1}$ （nは正の整数）である。

【0024】（3）前記絶縁膜は、主鎖として $\{S_i(R1R2)-O-Si(R1R2-O-)_1n-$ の構造を持ち、R1が C_nH_{2n+1} （nは正の整数）であり、R2が C_mH_{2m+1} （mは正の整数）、かつnとmとは異なる。

【0025】（4）前記絶縁膜は、主鎖として $\{S_i(R1R2)-O-Si(R1R2-O-)_1n-$ の構造を持ち、R1が $-O-C_nH_{2n+1}$ （nは正の整数）であり、R2が $-O-C_mH_{2m+1}$ （mは正の整数）であり、かつnとmとは異なる。

【0026】（5）前記絶縁膜は、主鎖として $\{S_i(R1R2)-O-Si(R1R2-O-)_1n-$ の構造を持ち、R1は $-O-C_nH_{2n+1}$ （nは正の整数）または $-C_nH_{2n+1}$ （nは正の整数）であり、R2は $-O-C_mH_{2m+1}$ （mは正の整数）または $-C_mH_{2m+1}$ （mは正の整数）であり、nとmとは異なり、かつR1とR2とは他の主鎖に属する同様のR1またはR2と少なくとも1個以上が-O-を介して結合している。

【0027】（6）前記絶縁膜を広い範囲にわたって形成した場合に、前記絶縁膜の流動および変形に対して抵抗力を生成する金属材料または前記絶縁膜の絶縁材料とは異なる絶縁材料からなる柱を前記絶縁膜中に設けて、該絶縁膜に応力が加わっても変形が起きないようにする。

【0028】(7) 前記絶縁膜の表面近傍の粘着を他の部分の粘着よりも高くすることで、前記絶縁膜に応力が加わっても変形が起こらないようにする。

【0029】(8) 前記絶縁膜は、650℃以下の温度では、膜中で反応を起こさず、水分を放出しない。

【0030】(9) 前記絶縁膜はCVD法により形成したものである。

【0031】(10) 上記CVD法は、基板温度を原料ガスまたは原料ガスが気相中で反応してきた反応中間体の融点以上沸点以下に設定して行なう。

【0032】また、本発明に係る他の半導体装置（請求項4）は、素子が形成された半導体基板と、この半導体基板上に設けられた第1の絶縁膜と、この第1の絶縁膜上に設けられ、該第1の絶縁膜に形成された接続孔を介して前記素子と電気的に接続するものを含む複数の配線と、これら配線の全面およびこれら配線間の前記第1の絶縁膜上に形成され、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、かつ炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きい第2の絶縁膜と、この第2の絶縁膜上に形成され、該第2の絶縁膜とは材料が異なる第3の絶縁膜とを備えたことを特徴とする半導体装置。

【0033】また、本発明に係る他の半導体装置の製造方法（請求項5）は、素子が形成された半導体基板上に第1の絶縁膜を形成する工程と、この第1の絶縁膜に接続孔を形成して前記素子に電気的に接続するものを含む複数の配線を前記第1の絶縁膜上に形成する工程と、これら配線間の前記第1の絶縁膜上に、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、かつ炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きい第2の絶縁膜を形成する工程と、前記配線および第2の絶縁膜上に該第2の絶縁膜とは材料が異なる第3の絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とする。

【0034】また、本発明（請求項4、請求項5）において、成膜材料として有機シランおよび過酸状態の酸素を用い、基板温度を700以上500℃以下に設定してCVD法により前記第2の絶縁膜を形成することが好ましい。

【0035】本発明（請求項4、請求項5）において、材料が異なるとは、材料として用いられる元素は同じだが元素の組成比が異なる場合、材料として用いられる元素が異なる場合の両方の意味で用いている。

【0036】また、本発明（請求項4、請求項5）において、第2の絶縁膜の上面における第3の絶縁膜の膜厚は、配線間の間の第1の絶縁膜上面における第3の絶縁膜の膜厚よりも厚いことが好ましい。

【0037】また、第1、第3の絶縁膜は、シリコン酸化物膜であることが好ましい。

【0038】本発明に係る他の半導体装置（請求項6）は、第1の導電膜と、この第1の導電膜を覆うように形成された絶縁膜と、この絶縁膜に設けられ、該絶縁膜に

形成された接続孔を介して前記第1の導電膜と電気的に接続する第2の導電膜とを備えてなり、前記絶縁膜のうち、前記接続孔以外の部分における前記第2の導電膜との界面近傍部分の粘着が100000p以上、第2の導電膜との界面近傍部分以外の部分の粘着が100000p未満であることを特徴とする。

【0039】本発明に係る他の半導体装置の製造方法（請求項7）は、第1の導電膜を覆う粘着が100000p未満の絶縁膜を形成する工程と、この絶縁膜上に前記第1の導電膜に電気的に接続する第2の導電膜を形成するとともに、前記絶縁膜の表面近傍部分の粘着を100000p以上に粘着増加処理を行なう工程とを有することを特徴とする。

【0040】本発明に係る他の半導体装置の製造方法（請求項8）は、第1の導電膜を覆う粘着が100000p未満の第1の絶縁膜を形成する工程と、この第1の絶縁膜上に粘着が100000p以上の第2の絶縁膜を形成する工程と、この第2の絶縁膜上に前記第1の導電膜に電気的に接続する第2の導電膜を形成する工程とを有することを特徴とする。

【0041】本発明（請求項6～請求項8）の好ましい形態は以下の通りである。

【0042】(1) 本発明（請求項6）において、絶縁膜の接続孔の側壁部分における第2の導電膜との界面近傍部分の粘着も100000p以上にする。

【0043】(2) 本発明（請求項7）において、絶縁膜の表面近傍部分の粘着を100000p以上とする工程は、酸素原子を有する分子を少なくとも含むガスのプラズマに前記絶縁膜を晒す工程からなる。

【0044】(3) 本発明（請求項7、請求項8）において、絶縁膜の表面近傍部分の粘着を100000p以上とする工程は、酸素ラジカル、オゾン、または水素ラジカルを含むガスに前記絶縁膜を晒す工程からなる。

【0045】(4) 本発明（請求項7、請求項8）において、絶縁膜の表面近傍部分の粘着を100000p以上とする工程は、波長2.5～3.5μmの紫外線を前記絶縁膜に照射する工程からなる。

【0046】(5) 本発明（請求項7、請求項8）において、絶縁膜の表面近傍部分の粘着を100000p以上とする工程は、波長142～308nmの紫外線を前記絶縁膜に照射する工程からなる。

【0047】(6) 本発明（請求項7、請求項8）において、絶縁膜の表面近傍部分の粘着を100000p以上とする工程は、前記絶縁膜を酸素原子を有する分子を含むガス、不活性ガス、または減圧雰囲気中でマイクロ波に晒す工程からなる。

【0048】(7) 本発明（請求項7、請求項8）において、絶縁膜の表面近傍部分の粘着を100000p以上とする工程は、前記絶縁膜が形成された基板を毎秒10℃以上の昇温速度で加熱し450℃またはそれ以下の

温度に保持する工程からなる。

〔0048〕（8）本発明（請求項7、請求項8）において、絶縁膜の表面近傍部分の粘度を $1.0 \times 10^6 \text{ cps}$ 以上とする工程は、前記絶縁膜が形成された基板を毎秒 1.0°C 以上の昇温速度で加熱し、 450°C を超え 700°C 以下にする工程からなる。

〔0049〕（9）製造装置としては、第1の導電膜と、この第1の導電膜を覆うように形成された絶縁膜と、この絶縁膜に設けられ、該絶縁膜に形成された接続孔を介して前記第1の導電膜と電気的に接続する第2の導電膜とを有する半導体装置の製造装置において、第1の導電膜を覆う粘度が $1.0 \times 10^6 \text{ cps}$ 未満の絶縁膜を形成する工程と、この絶縁膜の表面近傍部分の粘度を $1.0 \times 10^6 \text{ cps}$ 以上にする工程とを、真空を破らずに連続的に行なえるものを用いる。

〔0050〕（10）（9）の製造装置において、真空を破らずに連続的に行なう工程は、同一の真空槽で行うようになっている。

〔0051〕（11）本発明（請求項6）、（1）において、絶縁膜としてCVD法により形成されたものを用いる。

〔0052〕（12）本発明（請求項7～請求項8）、（2）～（8）において、絶縁膜を形成する際にCVD法を用いる。

〔0053〕（13）（9）、（10）において、絶縁膜の形成はCVD装置により行なわれる。

〔0054〕（14）本発明（請求項6）、（1）において、絶縁膜の接続孔の側壁部分における第2の導電膜との界面近傍部分は、前記絶縁膜の最大膜厚を t_{max} 、上記界面近傍部分の第2の導電膜との界面からの最大距離を d_{max} としたとき、 $d_{\text{max}} \leq 0.1 t_{\text{max}}$ を満たす部分である。

〔0055〕（15）本発明（請求項6）、（1）において、絶縁膜の接続孔の側壁部分における第2の導電膜との界面近傍部分は、上記界面近傍部分の第2の導電膜との界面からの最大距離を d_{max} としたとき、 $1.0 \text{ nm} \leq d_{\text{max}} \leq 10.0 \text{ nm}$ を満たす部分である。

〔0056〕（16）（1）において、絶縁膜の接続孔の側壁部分における第2の導電膜との界面近傍部分は、前記絶縁膜の最大膜厚を t_{max} 、前記絶縁膜の接続孔の側壁からの最大距離を d_{max} としたとき、 $d_{\text{max}} \leq 0.1 t_{\text{max}}$ を満たす部分である。

（17）（1）において、絶縁膜の接続孔の側壁部分における第2の導電膜との界面近傍部分は、上記接続孔の側壁からの最大距離を d_{max} としたとき、 $1.0 \text{ nm} \leq d_{\text{max}} \leq 10.0 \text{ nm}$ を満たす部分である。

〔0057〕（18）本発明（請求項7）、（2）～（8）、（9）、（10）において、絶縁膜の表面近傍部分は、前記絶縁膜の最大膜厚を t_{max} 、上記表面近傍部分の表面からの最大距離を d_{max} としたとき、 d_{max}

$\leq 0.1 t_{\text{max}}$ を満たす部分である。

〔0058〕（19）本発明（請求項7）、（2）～（8）、（9）、（10）において、絶縁膜の表面近傍部分は、この表面近傍部分の表面からの最大距離を d_{max} としたとき、 $1.0 \text{ nm} \leq d_{\text{max}} \leq 10.0 \text{ nm}$ を満たす部分である。

〔0059〕（20）製造装置として、第1の導電膜と、この第1の導電膜を覆うように形成された絶縁膜と、この絶縁膜に設けられ、該絶縁膜に形成された接続孔を介して前記第1の導電膜と電気的に接続する第2の導電膜とを有する半導体装置の製造装置において、第1の導電膜を覆う粘度が $1.0 \times 10^6 \text{ cps}$ 未満の第1の絶縁膜を形成する工程と、この第1の絶縁膜上に粘度が $1.0 \times 10^6 \text{ cps}$ 以上の第2の絶縁膜を形成する工程とを、真空を破らずに連続的に行なえるものを用いる。

〔0060〕（21）（20）において、真空を破らずに連続的に行なう工程は、同一の真空槽で行なうようになっている。

〔0061〕（22）本発明（請求項7）において、前記第1の導電膜と前記第2の導電膜とを電気的に接続するための接続孔を前記絶縁膜に形成する工程の前または後、もしくは前後両方で、前記粘着増加処理を行なう。接続孔の形成前に粘着増加処理を行なうことが、形状の良いレジストパターンを形成し、良好な形状の接続孔を形成するのに好ましい。また、接続孔の形成後に行なう場合には、接続孔側壁部に上記処理が施されることとなり、例えば、その後のスパッタプラズマに晒されることによる特性劣化を防げるようになる。

〔0062〕〔作用〕シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなる絶縁膜において、炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きくすると、室温で粘性（粘質： $1.0 \times 10^6 \text{ cps}$ 以上、 $1.0 \times 10^8 \text{ cps}$ 以下）を有するようになり、微細な溝内における塵の込み形状を改善できることが分かった。

〔0063〕例えば、アスペクト比 α を越える高アスペクト比の溝内を塵を発生することなく塵の込むことができることが分かった。

〔0064〕また、このような粘性を有するシリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなる絶縁膜は、誘電率および吸湿性も低くなることが分かった。例えば、誘電率は 1.8 以上 3.2 以下の低い値にすることができ、なお、約 650°C までの加熱に対して安定で、水分の放出もないことが分かった。

〔0065〕したがって、このような絶縁膜を層間絶縁膜、保護絶縁膜として用いた本発明（請求項1～請求項6）によれば、従来よりも塵の込み形状が良く、蒸発電圧かつ低吸湿性の層間絶縁膜および保護絶縁膜を実現できるようになる。

〔0066〕また、上記絶縁膜は、大きな粘性を有することから、その熱応力は小さいものとなる。

【0067】したがって、上記絶縁膜を第2の絶縁膜（層間絶縁膜）として用いた本発明（請求項4～請求項6）によれば、従来よりも埋め込み形状が良く、低誘電率かつ低熱応力の第2の絶縁膜（層間絶縁膜）を有する半導体装置およびその製造方法を実現できるようになる。

【0068】このような第2の絶縁膜（層間絶縁膜）をA1配線等の配線上に形成した場合には、配線には大きな熱応力がかからないので、ストレスマイグレーションの発生を効果的に防止できるようになる。

【0069】また、本発明（請求項4～請求項5）では、第2の絶縁膜上に、該第2の絶縁膜とは材料が異なる第3の絶縁膜を形成している。したがって、この第3の絶縁膜により、第2の絶縁膜の飽和する不具合を防止できるようになる。

【0070】例えば、第3の絶縁膜を従来の層間絶縁膜と同じものとするれば、第2の絶縁膜の性質を考慮して上層の配線を形成する必要がなくなり、従来と同じプロセスにより上層の配線を形成することができるようになる。

【0071】また、本発明（請求項6～請求項8）では、絶縁膜の全体の粘着を低くするのではなく、上層の第2の導電膜が形成される部分の粘着を高くしているため、従来よりも埋め込み形状が良く、しかも、後工程（例えば接点孔の形成工程、配線の形成工程）に与える影響も少なくできるようになる。

【0072】具体的には以下の通りである。炭素 CVD 法を用いることにより、粘着性、低誘電率、低吸湿性の絶縁膜（本発明の1000000ppm未満の絶縁膜に相当）を形成できることが知られている。

【0073】このような粘着性の低い絶縁膜上に配線となる金属膜を例えばマグネトロン・スパッタリング法等のスパッタリング法により形成する場合、スパッタリングに用いられるプラズマなどによって絶縁膜表面が熱しく損傷を受ける。

【0074】このため、絶縁膜の構成分子の化学結合の一部が切断されたり、絶縁膜とその上方に形成される配線（本発明の第2の導電膜に相当）との界面に凹凸が生じることにより、絶縁膜で隔てられた二つの配線（本発明の第1、第2の導電膜に相当）間にリーク電流が流れやすくなり、絶縁膜の絶縁特性が劣化するという問題が生じる。

【0075】しかし、本発明のように、上層の第2の導電膜が形成される部分の絶縁膜の粘着を高くすれば、プラズマなどによる絶縁膜表面の損傷を十分小さくでき、絶縁膜の絶縁特性の劣化を効果的に防止できるようになる。

【0076】また、粘着性の低い絶縁膜に、その上下の配線間の接続孔（ビアホール）を開孔する場合、絶縁膜の形状によりビアホールの位置や形状が不安定になる

が、本発明のように部分的に粘着を高くすれば、上記ビアホールに係る問題を防止できるようになる。

【0077】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態（以下、実施形態という）を説明する。

【0078】（第1の実施形態）図1は、本発明の第1の実施形態で使用する半導体製造装置の概略構成を示す模式図である。

【0079】図中、1は真空槽を示しており、この真空槽1は排気口2を介して排気装置（不図示）に繋がっている。真空槽1は上記排気装置により高真空に排気でき、その到達真空度は 2×10^{-7} Torr以上である。

【0080】真空槽1内にはステンレス製の基板支持台3が設けられており、この基板支持台3上にはシリコン基板4が支持されている。

【0081】真空槽1には、各種ガスを供給するための配管が接続されている。すなわち、真空槽1には、酸素を供給するステンレス製の配管5、テトラ・メチル・シラン（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、以下、TMSと略記する）を流すためのステンレス製の配管15および窒素ガスを流すためのステンレス製の配管30が接続されている。酸素を供給する配管5（簡単のため酸素の供給装置は図示せず）は、ストップ・バルブ6、質量流量計7、ストップ・バルブ8、アタッチメント9を介してA12、O3管11に接続されている。

【0082】このA12、O3管11はアタッチメント12を介して真空槽1に接続されている。さらにA12、O3管11の途中には、マイクロ波放電用のキャビティ10が設置されている。なお、マイクロ波電源およびマイクロ波供給系は図示していない。

【0083】TMSを供給するための配管15（簡単のためTMSの供給装置は図示せず）は、ストップ・バルブ16、質量流量計17、ストップ・バルブ18、ステンレス製の配管19を介して真空槽1に接続されている。

【0084】配管30を介して流す窒素ガス（簡単のため窒素ガスの供給装置は図示せず）は、シリコン基板4の出し入れのために真空槽1内を大気圧に戻したり、冷却されたシリコン基板4の温度を室温まで戻す時間を短縮することを目的として真空槽1内の圧力を調整するためのものである。

【0085】なお、窒素ガスは、シリコン基板4上にシリコン酸化膜を堆積する際の圧力調整のために流しても良い。

【0086】配管30は、ストップ・バルブ31、質量流量計32、ストップ・バルブ33、ステンレス製の配管34を介して真空槽1に接続されている。

【0087】基板支持台3の内部には、基板支持台冷却・保温用の銅管35、35'（銅管35はガスの供給側の銅管、銅管35'はガスの出口側の銅管である）が埋

め込まれており、これら銅管35、35'は、図2に示す冷却された空素および空温の空素ガスの供給装置に接続されている。

【0088】図2の供給装置を簡単に説明すると、図中、101は空素を流すための配管を示しており、この配管101は、図示しない空素の供給装置に接続されている。配管101は、ストップ・バルブ102、質量流量計103、ストップ・バルブ104、105を介して図1に示す基板支持台冷却・保温用の配管35に接続されている。

【0089】ストップ・バルブ105を挟んで扶管106、109が分岐しており、扶管106はストップ・バルブ107を介してスパイラル管108に接続されており、このスパイラル管108はストップ・バルブ110を介して配管109に接続されており、この配管109は図1に示す配管35につながっている。

【0090】また、スパイラル管108は、液体空素溜め111に溜められた液体空素112中に浸されており、スパイラル管108を流れる空素ガスは概ね液体空素温度まで冷却されるようになっている。

【0091】シリコン基板4を冷却したいときはスパイラル管108側を通し、また、シリコン酸化膜の成膜を終えて冷却したシリコン基板4を空温に戻したいときには、バルブ105を開いて空温の空素ガスを配管35に供給する。

【0092】それにより、質量流量計で制御した空素ガスを液体空素冷却して銅管35から銅管35'を流すことにより、基板支持台3、シリコン4を所望の温度に冷却できる。

【0093】図1に戻り、基板支持台3には加熱用の熱源であるソース・ヒーター36が設置されており、このソース・ヒーター36によりシリコン基板4を所望の温度に加熱することができる。なお、ソース・ヒーター36の電流は図示していない。真空槽1の壁面は二重構造になっており、壁面を加熱するための熱源41と保温材42が備え付けられている。本実施形態では真空槽201の温度は80℃にした。なお、熱源41の電流は図示していない。

【0094】次に上記の如きで構成された半導体製造装置を用いた層間絶縁膜の形成方法について説明する。

【0095】まず、真空槽1を大気圧に戻して、所望の素子が形成されたシリコン基板4を基板支持台3に載せる。このとき、真空にした予備室を設け、ロボット・アームを用いて自動でシリコン基板4を真空槽1内に搬送しても良い。

【0096】次に排気口2を介して到達真空度まで真空槽1内を排気する。このときの到達真空度は、 1×10^{-7} Torrより高真空とする。

【0097】次に銅管35・配管35'間に冷却した空素ガスを流して、シリコン基板4を冷却する。基板支持

台の温度は概ね-100℃～-25℃に設定する。このときのシリコン基板4の温度(基板温度)は-80℃～-25℃となる。

【0098】次に基板温度が所望の温度に安定したのを確認した後、TMSの質量流量計17を1～100 cm³/minに設定し、ストップ・バルブ16、18を開いてTMSを真空槽1内に導入する。

【0099】さらに、酸素用質量流量計10を1～100 cm³/minに設定し、ストップ・バルブ16、18を開いて酸素ガスを真空槽1内に導入する。このとき、真空槽201内の圧力は、排気口2のコンダクタンスを変えることにより、概ね10 mTorr～500 Torrにすることができる。その内訳は、TMS分圧2～200 Torr、酸素分圧2～400 Torrである。

【0100】次に酸素流量が安定した後、マイクロ波電力を概ね100～5 kW_{ave} (印加して、酸素のマイクロ波放電を起こす。マイクロ波放電を起こした時間を成膜開始時間として、成膜時間を変化させて、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなる層間絶縁膜をシリコン基板4に堆積する。

【0101】堆積の終了は以下のような手順で行なった。

【0102】まず、マイクロ波電力の出力を切り、マイクロ波放電を停止する。この停止の時間を堆積終了時間とした。

【0103】次にストップ・バルブ28、18を開いて、TMSの供給を停止し、しかる後にストップ・バルブ9を開いて、酸素ガスの供給を停止する。

【0104】次に配管35・配管35'間に流している冷却用空素ガスの供給を先に示した手順で停止し、同時に空温の空素ガスを流した。

【0105】このとき、空素用質量流量計32を1～10 l/minに設定し、ストップ・バルブ31、33を開いて、空素ガスを配管34から真空槽1内に導入し、真空槽1内をほぼ大気圧に近い圧力にしてシリコン基板4を空温に戻した。

【0106】最後に、真空槽1内を大気圧に戻してシリコン基板4を取り出し、必要に応じて次のシリコン基板を基板支持台3に支持する。これで層間絶縁膜の1回の形成工程が終了する。

【0107】本実施形態では、炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きくなる成膜条件で、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなる層間絶縁膜を形成している。

【0108】これは、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなる層間絶縁膜において、炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きくすると、空温で粘性を有するようになり、段差被覆性が改善されることが分かった。

【0109】また、このような粘性を有するシリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなる絶縁膜は、誘電率および吸湿性も低くなることが分かった。

【0110】したがって、本実施形態によれば、高電圧接覆性、低誘電率かつ低吸湿性の層間絶縁膜および保護絶縁膜を実現できるようになる。

【0111】（第2の実施形態）図3は、本発明の第2の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。これは本発明を層間絶縁膜に適用した例である。

【0112】図3(a)は、層間絶縁膜を形成する前の工程断面略図を示している。すなわち、図3(a)は、素子分離し、素子を形成したシリコン基板201上に、シリコン酸化膜202を形成した後、電気の導通を与える領域のシリコン酸化膜202に選択的に接触孔を開孔し、次いで配線203となるAl-1%Si-O、5%Cu膜（以下、Al合金膜と略記する）を堆積し、このAl合金膜を所望の配線パターンに加工した段階の工程を示している。

【0113】この後、シリコン基板201を第1の実施形態で使用した半導体製造装置の真空槽1内の基板支持台3に設置し、第1の実施形態に示した手順に従って、図3(b)に示すように、基板全面に層間絶縁膜204を形成する。

【0114】具体的には、例えば、TMS流量200cm³/min、酸素流量200cm³/min、堆積圧力0.2Torr、マイクロ波電力200W、基板温度300℃、堆積時間2分の成膜条件で、層間絶縁膜204を形成する。この成膜条件では、層間絶縁膜204の堆積速度は、約0.5μm/minであった。

【0115】この試料を走査形電子顕微鏡（SEM）で観察すると、図3(b)に示すように、層間絶縁膜204は、配線203間のトレンチ溝の底からまるで液体が深いコップに溜まるような形状で堆積し、配線203間に異（ボイド）はみられなかった。

【0116】本発明者等は、上記方法に従って絶縁膜を表面が平坦なシリコン基板上に形成し、それをフーリエ変換赤外分光計を用い透過法で分析した。

【0117】その結果、見える吸収ピークは、Si-O-Siのロッキング・ピーク、Si-CH₃の吸収ピークであった。また、Si-O-Siピークに対するSi-CH₃のピークの比が10-50%であった。

【0118】ともに検出感度の問題があるので、このままでは含有率を直接出すことができないが、化学的湿式法で全ての絶縁膜を溶かして、原子吸光法等で評価すると、CとSiとの組成比は概ね1:1から3:1程度であり、いずれの場合もCの方が含有率としては多かった。

【0119】なお、いずれの場合も真空槽1の到達真空度が低い場合には、H₂Oのピークがみられた。このた

め、真空槽1の到達真空度は、なるべく高真空にしたほうが良い。

【0120】また、上記絶縁膜、層間絶縁膜204は、絶縁膜というよりは、粘性（粘度）の高い絶縁油という方が適切で、その粘度を測定すると100-30000cPであり、また、誘電率は1.8-3.2程度の値であった。

【0121】また、上記絶縁膜、層間絶縁膜204の吸水性を評価したところ、大気放置2日間でもほとんど水分を吸収しなかった。

【0122】さらに、上記絶縁膜、層間絶縁膜204の熱的安定性を検討するために、真空雰囲気650℃まで加熱しながら質量分析器で放出ガスを評価したところ、300℃でH₂Oが少し検出され、その後300-650℃までC、Hの関与するピークは検出されたものの、H₂Oのピークは検出されなかった。

【0123】また、シリコン基板上にシリコン酸化膜を0.5μm形成し、次いで通常のマグネトロン・スパッタリングでAl合金膜を0.9μm形成した後、通常の光露光法と反応性イオン・スパッタリングでAl配線を形成し、その基板全面に本実施形態の方法に従って厚さ2μmの絶縁膜を形成した試料（試料A）と、基板全面に通常のプラズマCVDで厚さ2μmのシリコン酸化膜を形成した試料（試料B）とを電氣的信頼性試験にかけたところ、試料Aの方が圧倒的に信頼性が高かった。

【0124】本実施形態の層間絶縁膜204は、粘度を持つため従来の通常のシリコン酸化膜と比較して柔らかい。また、シリコン酸化膜204の電氣的信頼性が従来のシリコン酸化膜のそれよりも高いのは、シリコン酸化膜204は柔らかいため従来のシリコン酸化膜が持つ応力を持たないため、サーマル・ストレスに起因する不良がなかったためと考えられる。

【0125】（第3の実施形態）図4は、本発明の第3の実施形態で使用する半導体製造装置の概略構成を示す模式図である。

【0126】図中、301は真空層を示しており、この真空層301は排気口202を介して高真空に排気でき、その到達真空度は 2×10^{-7} Torr以上である。排気装置は簡単のため図示していない。

【0127】真空槽301内には、基板を支持するための基板支持台303が設置されており、この基板支持台303上にはシリコン基板304が設置されている。

【0128】真空槽301には各種ガスを供給するために複数の配管が接続されている。すなわち、酸素を供給する配管305、有機シラン、例えば、TMSを流すための配管315、および窒素ガスを流すための配管330がそれぞれ真空槽301に接続されている。配管305はステンレス製のものである。

【0129】酸素を供給する配管305（酸素のための酸素供給源は図示せず）は、ストップ・バルブ306、質

質量流量計307、ストップ・バルブ308、アタッチメント309を介してA12-03管311に接続されており、A12-03管311はアタッチメント312を介してステンレス配管313に接続されており、ステンレス配管313は真空槽301に接続されている。

【0130】さらに、A12-03管311の途中にはマイクロ波放電用のキャビティ310が設置されている（簡単のためマイクロ波電源およびマイクロ波供給系は図示せず）。

【0131】ステンレス配管313は、真空槽301内に基板支持台303に対向して設置されたシャワー・ヘッド314に接続されている。ステンレス配管313から供給された酸素はシャワー・ヘッド314を介して基板上の領域に供給され、途中TMSと反応しながら基板に到達する。シャワー・ヘッド314は、 $-70\sim-100^{\circ}\text{C}$ の範囲の所望の温度に加熱・冷却できるようにしている（簡単のためその熱源および制御装置は図示せず）。

【0132】TMSを供給するための配管315（簡単のためTMS供給源は図示せず）は、ストップ・バルブ316、質量流量計317、ストップ・バルブ318、ステンレス配管319を介して真空槽301に接続されている。

【0133】なお、流量調整を行なえるなら、質量流量計317の代わりにニードル・バルブを使用しても良い。

【0134】ステンレス配管319は、真空槽301内でシャワー・ヘッド314に接続されている。このため、酸素、TMSを供給すると、これらのガスはシャワー・ヘッド314で混合され、一部は反応してそれらの混合ガスが基板に供給される。

【0135】なお、シャワー・ヘッド314を用いることは本発明では本質ではなく、有機シランと活性化された酸素ガスとを基板表面近傍まで別々に輸送して基板表面近傍で混合しても同様の効果があった。

【0136】配管330を介して流す酸素ガス（簡単のため酸素ガス供給源は図示せず）は、基板304の出入れのために真空槽301内を大気圧に戻したり、冷却された基板の温度を室温まで戻すのに要する時間の短縮を目的として真空槽301内の圧力を調整するために流す。また、この酸素ガスは、絶縁膜の堆積時に圧力調整のために流しても良い。

【0137】配管330は、ストップ・バルブ331、質量流量計332、ストップ・バルブ333、配管334を介して真空槽301に接続されている。

【0138】ステンレス製の基板支持台303の内部には、銅管335（銅管に流すガスの供給側を335とし、出口側を335'と記述する）が埋込まれており、銅管335は、冷却された酸素および室温の酸素ガスの供給装置に接続されている。

【0139】基板支持台303には加熱用の熱源であるシース・ヒーター336も設置されており（簡単のため電源は図示せず）、このシース・ヒーター336で基板304を所望の温度に加熱することができる。

【0140】真空槽301の壁面は二重構造になっており、壁面を加熱するための熱源341と保温材342が備え付けられている（簡単のため電源は図示せず）。本実施形態では真空槽301の壁温は 80°C にした。

【0141】以下、実際の操作にのっとって本実施形態の絶縁膜の形成方法を説明する。

【0142】まず、真空槽301を大気圧に戻して、基板304を基板支持台303に載せる。なお、真空槽301の腔にゲート・バルブを介して真空にした予備室を設け、ロボット・アームを用いて自動で基板を搬送しても良い。

【0143】排気口302を介して到達真空度まで真空槽301内を排気する。このときの到達真空度は、 $1\times 10^{-7}\text{Torr}$ より高真空とする。

【0144】次に銅管335から銅管335'に冷却した酸素ガスを流し基板304を冷却する。基板支持台303の温度は概ね $-100\sim-25^{\circ}\text{C}$ に設定し、このとき基板温度は $-80\sim-25^{\circ}\text{C}$ となる。

【0145】基板温度が所望の温度に安定したのを確認した後、TMSの流量を制御する質量流量計317を概ね $1\sim 100.0\text{cm}^3/\text{min}$ に設定し、ストップ・バルブ316、318を開にしてTMSを真空槽301内に導入する。

【0146】さらに、酸素用の質量流量計301を $1\sim 100.0\text{cm}^3/\text{min}$ に設定し、ストップ・バルブ306、308を開にして酸素ガスを真空槽301内に導入する。

【0147】このとき、真空槽301内の圧力は、排気口302のコンダクタンスを変えることにより、概ね $10\text{mTorr}\sim 500\text{Torr}$ にすることができる。その内訳は、TMS分圧 $2\text{mTorr}\sim 200\text{Torr}$ 、酸素分圧 $2\text{mTorr}\sim 400\text{Torr}$ である。

【0148】酸素流量が安定した後、マイクロ波電力を概ね $100\text{Watt}\sim 5\text{kWatt}$ 印加し、酸素のマイクロ波放電をたてる。マイクロ波放電を起した時間を成膜開始時間として、成膜時間を変化させてシリコン酸化膜をシリコン基板304に堆積した。

【0149】なお、本実施形態では、直接活性化された酸素ガスを真空槽301に導入した場合について記述してあるが、通常、酸素ガスの質量流量計およびマイクロ波の共振は、オンにしてもすぐには安定しないので、安定化するまでの間バイパスに流しておいて、安定化した後で真空槽301内に導入したほうが絶縁膜の膜質の観点からは良かった。

【0150】成膜の終了は次のような手順で行なった。
【0151】まず、マイクロ波電力の出力を切り、マイ

ク口逆放電を停止する。この停止の時間を成膜終了時間とした。

【0152】次にストップ・バルブ328、318を開にして、TMSの供給を停止し、しかる後にストップ・バルブ308を開にして酸素ガスの供給を停止する。

【0153】次に銅管335から銅管335'に流している冷却用窒素ガスの供給を先に示した手順で停止し、同時に窒素の窒素ガスを流した。

【0154】このとき、窒素用の質量流量計332を1~10 l/minに設定し、ストップ・バルブ331、333を開にして窒素ガスを配管334から真空槽301内に導入し、真空槽301内をほぼ大気圧に近い圧力にして基板温度を室温に戻す。

【0155】最後に、真空槽301内を大気圧に戻して基板304を取り出し、必要に応じて次の基板を基板支持台に設置する。これでシリコン酸化膜堆積の1回の作業が終了する。

【0156】本実施形態の方法に従って、図5に示すように、配線が形成された基板(試料)上に層間絶縁膜を形成した。

【0157】試料は次のようにして作成した。まず、素子(不図示)が形成されたシリコン基板401上に熱酸化シリコン酸化膜402を約10μm形成し、その上に上記素子と接続するA1合金配線403となるAl-1%Si-0.5%Cu膜(以後、A1合金膜と呼ぶ)を概ね0.4~0.9μm堆積する。次にA1合金膜を通常の光露光法と反応性イオンエッチング(RIE)で加工し、A1合金配線403を形成した(図5(a))。A1合金配線403は熱酸化シリコン酸化膜402に形成された接続孔(コンタクトホール)を介して上記素子に接続している。

【0158】この基板401を先に示した真空槽301内の基板支持台303に設置し、先に示した手順に従って絶縁膜405を形成する(図5(b))。

【0159】成膜条件は、例えば、TMS流量200 cm³/min、酸素流量200 cm³/min、堆積圧力0.2 Torr、マイクロ波電力200 Wを1 t、基板温度-30℃、堆積時間2分である。

【0160】このとき、清404での絶縁膜405の堆積速度は、概ね0.1~0.5 μm/minであった。この試料を走査形電子顕微鏡(SEM)で観察すると、図5(b)に示すようにまるで水が深いコップの底から溢るような形状で、絶縁膜405は清404の底から堆積し、配線404間に形成された絶縁膜405に膜は見られなかった。

【0161】次に通常のテトラ・エトキシ・シラン(TEOS)と酸素を用いて、平行平板形のプラズマCVD装置でSiO₂膜406を概ね0.5~1 μm堆積した(図5(c))。

【0162】次にSiO₂膜406にA1合金配線40

3に対する接続孔(ウィアホール)を開孔した後、2層目のA1合金配線を形成する。以下、同様の工程を繰り返して必要な数だけ配線を多層化する。絶縁膜405は粘度を有するので、以後の工程のためにはA1合金配線の上には厚く存在しないほうが良い。

【0163】本実施形態の特徴は、図5(b)に示すように、A1合金配線403上に堆積した絶縁膜405の膜厚aと清404内に堆積した絶縁膜405の膜厚bとが異なることである。すなわち、清404内に堆積する絶縁膜405の膜厚bの方がA1合金配線403上に堆積した絶縁膜405の膜厚aよりも厚い。

【0164】図5(c)は、膜厚aと膜厚bとの関係を示す。図に示すように、清404が完全に埋まるまでの間は、膜厚bのほうが膜厚aよりも十分に大きい。このため、図中、*で示される位置で絶縁膜405の堆積を停止すると、清405内はほぼ絶縁膜405で埋め込まれるが、A1合金配線403上にはほとんど絶縁膜405は堆積しないという状況が実現する。

【0165】図5(c)は、A1合金配線403の上面にも絶縁膜405が薄く形成される様子が示されているが、配線間の熱酸化シリコン酸化膜402上のみに形成され、A1合金配線403の上面には全く形成されないようにしても良い。

【0166】本実施形態の絶縁膜405は比誘電率が通常のシリコン酸化膜のそれよりも低いため、配線間だけに絶縁膜405を使用するだけでも横方向の配線間容量の低減につながる。

【0167】また、この絶縁膜405は、粘度を持つため、シリコン酸化膜と比較して柔らかい。これはこの絶縁膜405の長所でもあり短所でもある。電気的信頼性が伸びたのは、通常のシリコン酸化膜が持つ熱応力をこの絶縁膜405は柔らかいため持たず、熱応力に起因する不良がなかったためと考えられる。

【0168】一方、柔らかいとその後の工程で不都合が生じる。例えば、1層目のA1合金配線層の全面に絶縁膜405を形成し、その上に2層目のA1合金配線となるA1合金膜を通常のマグネトロン・スパッタリング法で堆積したところ、スパッタリング時の熱で絶縁膜405は脆たけになり、A1合金膜も均一に堆積できず、その後の工程を継続することができなかった。

【0169】それに対して、本実施形態によれば、柔らかい絶縁膜405はA1合金配線間に主に存在し、A1合金配線の上には通常のプラズマCVD法によるSiO₂膜406が堆積することになる。実際は、柔らかい絶縁膜405がA1合金配線の上にもあるはずであるが、本実施形態の場合、走査形電子顕微鏡(SEM)観察では見られなかった。さらに、絶縁膜405の表面は通常のプラズマCVD法によるSiO₂膜であるため、次の工程に特に不都合が生じることもなかった。

【0170】なお、本実施形態では、TMSと酸素の組

み合わせの場合を示したが、有機シランとしてTMS以外に、例えば、テトラエチルシラン(Si(C₂H₅)₄)、テトラメチルシラン(Si(CH₃)₄)、テトラエトキシシラン(Si(C₂H₅)₄)、ヘキサメチルジシロキサン(Si₂O(CH₃)₆)、テトライソプロポキシシラン(Si(C₃H₇)₄)などのアルコキシシランを用いても同様の効果があった。また、キシレン、フェニルトリメチルシラン、ジフェニルトリメチルシランを用いても効果が同様にあった。

【0171】さらに、少なくとも酸素元素を構成原子として含む化合物としてO₂以外に、例えば、O₃、CO₂、NO、N₂O、NO₂、H₂O、H₂O₂などを用いても同様の効果があった。

【0172】(第4の実施形態) 図7は、本発明の第4の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【0173】まず、図7(a)に示すように、シリコン基板501上に厚さ1μmの熱酸化シリコン酸化膜502を形成し、次いでAl合金配線503となる厚さ0.9μmのAl合金膜を通常のスパッタリング法で堆積し、このAl合金膜を通常の光露光法と反応性イオンエッチングとを用いてパターンニングし、Al合金配線503を形成する。

【0174】なお、図中、504は配線間の溝を示している。また、Al合金配線503は熱酸化シリコン酸化膜502に形成された接触孔(不図示)を介してシリコン基板501に形成された素子(不図示)に接続している。

【0175】次にシリコン基板501に第3の実施形態に示した手順に従って、図7(b)に示すように、絶縁膜505を形成する。ただし、成膜条件は、TMS流量200ms/min、酸素流量1000ms/min、圧力0.2 Torr、マイクロ波電力500W、基板温度R: T、(室温)である。この成膜条件は、本条件を示したもので、この条件に限定されるものではない。

【0176】このように相対的に酸素ラジカルの発生しやすい状況にすると、図7(b)に示すように、コンフォーマルな形状が実現しやすい。酸素ラジカルの発生しやすい状況とは、TMS流量が同一であれば酸素流量の大きい領域、あるいはマイクロ波電力の大きい領域、なるべく前記範囲(室温)内で基板温度の高い領域である。

【0177】走査形電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、同図(b)に示すように、絶縁膜505の膜厚は、溝504の底と配線503上とで概ね同じであった。

【0178】本実施形態の特徴は、溝504の底とAl合金配線503上にほぼ同一の膜厚の絶縁膜505が形成されていることが本質ではなく、Al合金配線503上にもある程度の膜厚(0.1~0.5μm)の絶縁膜

505が形成されていることが本質である。なお、横方向の配線間容量を下げる目的では、Al合金配線間を積極的に絶縁膜505で埋込んだほうが良い。

【0179】次に真空槽から取り出した後、図7(c)に示すように、通常のプラズマCVD法により全面に厚さ約0.5~1.0μmのSiO₂膜506を形成する。なお、溝504の埋込み形状を改良するために、一部有機シランとO₃とを用いて絶縁膜を例えば0.2~0.5μm堆積した後、プラズマCVD法でSiO₂膜506を形成しても良い。

【0180】この後、通常の方法に従って、上層Al配線を形成する。すなわち、所望の位置にAl合金配線503に対するコンタクトホールを開孔した後、上層Al合金配線となる厚さ0.4~1.0μmのAl合金膜を形成し、これを通常の光露光法と反応性イオンエッチングとを用いてパターンニングして、上層Al合金配線を形成する。

【0181】最後に、プラズマCVD法により厚さ0.5~1.0μmのSiO₂膜を形成した後、パッドを形成する。

【0182】このようにして得られた半導体装置(試料)を電気的信頼性試験にかけた。その結果、ストレス・マイグレーションによる不良率は、従来のものに比較して、約2倍以上小さくなることを確認した。

【0183】これは、Al合金配線503に接触する絶縁膜505は粘度を持つ絶縁膜であるため、その後のプラズマCVD法で形成したSiO₂膜506が通常の熱ストレスを持ってもAl合金配線503にかかる熱応力が緩和されたためと考えられる。

【0184】本実施形態では、Al合金配線503上にも概ね0.1~0.5μmの膜厚の絶縁膜505を形成したことが特徴である。すなわち、Al合金配線503の上面および側面は本実施形態の柔らかな絶縁膜505で包みこまれている。

【0185】このような構造を取ることにより、絶縁膜505上にプラズマCVD法で形成したSiO₂膜506の熱応力を緩和することができ、ストレス・マイグレーションの発生を抑制することができたと考えられる。

【0186】また、層間絶縁膜を全て絶縁膜505にしてしまわないことにも本実施形態の特徴である。電流ストレスが増大するにつれて、ストレス・マイグレーションのみならず、エレクトロ・マイグレーションの発生もAl合金配線の電気的信頼性を低下させる大きな要因になる。

【0187】この対策として、Al合金配線の上下にTiN障壁層を設ける方式が採用されている。この構造では、大きな電流ストレスが印加されたAl合金配線のAl原子は、電流ストレスの印加方向に移動する。

【0188】下流側に移動したAl原子は、下流側のAl合金配線にとりて余剰原子となる。Al合金配線の上下

下の面が固いTIN障壁層で覆われているため、Al合金配線の横方向に隣接する絶縁膜の弱い箇所に沿って成長する（横ヒロック）。

【0189】この横ヒロックが著しく成長した場合に、隣接するAl合金配線と接触してしまい、電氣的短絡をもたらす。

【0190】もし、柔らかい絶縁膜505でAl合金配線間の横方向の隙間を全て埋め込んでしまうと、この横ヒロック耐性は弱くなる。しかし、本実施形態のように、Al合金配線に接触する領域にのみ柔らかい絶縁膜505を用い、それ以外のAl合金配線間の隙間は従来のSiO₂膜506を用いると、横ヒロック耐性も劣化しないことを確認した。

【0191】（第5の実施形態）図9は、本発明の第5の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【0192】図9（a）は、本実施形態の製造方法によって得られた半導体装置を模式的に示している。図中、701は、素子分離され、素子が形成されたシリコン基板を示している。このシリコン基板701上には、シリコン酸化膜702が形成されている。このシリコン酸化膜702上には、所望パターンの配線7031、7032、7033が形成されている。これら配線7031、7032、7033は、シリコン酸化膜702に形成された図示しない接触孔（コンタクトホール）を介して基板表面に形成された図示しない素子と電氣的に接続されている。

【0193】これら配線7031、7032、7033は、本発明の絶縁膜704により覆われている。絶縁膜704上には配線705が形成されており、この配線705は、絶縁膜704に形成された図示しない（ビアホール）706を介して、配線7032に接続している。配線7031、7032、7033、705の材料は、例えば、アルミニウム-珪素1%-銅0.5%合金である。

【0194】図9（b）は、本実施形態で使用する半導体装置の概略構成を示す模式図である。この半導体装置は、縦型VDF法により絶縁膜704を形成できるものである。図中、601は真空槽を示しており、この真空槽601は排気口602を介して高真空に排気でき、その到達真空度は 2×10^{-7} Torr以上である。排気装置は簡単のため図示していない。

【0195】真空槽601内には、基板を支持するための基板支持台603が設置されており、その上にシリコン基板604が設置されている。

【0196】真空槽601には、各種ガスを供給するための配管が接続されている。すなわち、酸素ガス、水素ガス、一酸化炭素ガス、窒素ガスなどの各種プロセスガスおよびパージガスを供給する配管605、TMSを流すための配管615、および窒素ガスを流すための配管

630がそれぞれ真空槽601に接続されている。配管605は例えばステンレス製のものである。

【0197】各種ガスを供給する配管605（簡単のためガス供給源は図示せず）には、上から順にバルブ6061～6069およびマスフローコントローラ6071～6079が設けられている。

【0198】配管605は、バルブ608、アタッチメント609を介してサファイヤ管611に接続されており、このサファイヤ管611はアタッチメント612を介して真空槽601に接続されている。

【0199】また、配管605は、バルブ651、652を介してオゾンサイザ653が接続されている。オゾンを用いる際には、バルブ608を閉じ、原料ガスをバルブ651を介してオゾンサイザ653に供給し、オゾンを含むガスをバルブ652を介して配管605に供給する。

【0200】オゾンサイザ649に供給する原料ガスとしては、酸素ガス、酸素ガスと窒素ガスの混合ガス、または酸素ガスと二酸化炭素ガスの混合ガスが好ましい。

【0201】サファイヤ管611の途中にはマイクロ波放電によるプラズマ発生用の放電電極610が設置されている（簡単のため、マイクロ波電源およびマイクロ波供給系は図示されていない）。

【0202】サファイヤ管611の近傍に、管内を通過するガスを加熱するための光源654を設置しても良い。加熱光としては、例えば通過ガスの電子状態の励起を引き起こすために、紫外線が好ましい。

【0203】TMSを供給するための配管615（簡単のためTMS供給源は図示せず）は、バルブ616、マスフローコントローラ617、バルブ618、ステンレス配管619を介して真空槽601に接続されている。マスフローコントローラ617は、精密な流量調整ができればニードル・バルブで代用しても良い。

【0204】配管630を介して流す窒素ガス（簡単のため窒素ガス供給源は図示せず）は、基板604の出し入れのために真空槽601内を大気圧に戻したり、冷却された基板604の温度を室温まで戻すのに要する時間の短縮を目的として、真空槽601内の圧力を調整するために流す。また、この窒素ガスは、絶縁膜の堆積時に圧力調整のために流しても良い。

【0205】また、配管630は、バルブ631、マスフローコントローラ632、バルブ633、配管634を介して真空槽601に接続されている。

【0206】ステンレス製の基板支持台603の内部には、基板冷却用の銅管635、635'（銅管に流すガスの供給側を635とし、出口側を635'と記述する）が通込まれており、銅管635は、予め液体窒素などの冷媒中を通過させて冷却された窒素ガスおよび室温の窒素ガスの供給装置に接続されている（簡単のため、窒素ガスの冷却装置および供給装置は図示せず）。

【0207】基板支持台603には加熱用の熱源である
ジース・ヒーター636が設けられており（簡単なため
電源は図示せず）、このジース・ヒーター636により
基板604を所望の温度に加熱することができる。

【0208】真空槽601の壁面は二重構造になってお
り、壁面を加熱し、真空槽601内のガス温度分布を均
一に保つための熱源641と保温材642が備え付けら
れている（簡単なため電源は図示せず）。

【0209】真空槽601の内部には、絶縁膜表面近傍
の粘度を高くする工程に用いるための光源655および
マイクロ波発生用電極656が設置されている。光源6
55として、波長2.5〜3.0μmの赤外線源、波長
142〜308nmの紫外線源、基板の高速度退避用の光
源のいずれも、効果があつた。これらの光源655およ
びマイクロ波発生用電極656は、単独で用いても良い
し、複数の光源やマイクロ波発生用電極を組み合わせて
用いても良い。

【0210】以下、図8、図9を用いて、実際の操作に
のらって本発明の絶縁膜の形成方法を説明する。

【0211】まず、真空槽601を大気圧に戻して、基
板604を基板支持台603上に搬送する。この際、真
空槽601の船にゲート・バルブを介して真空にした予
備室を設け、ロボット・アームを用いて自動で基板を搬
送しても良い。また、基板604は、例えば図9(a)
に示される配線7031〜7033が形成された基板で
ある。

【0212】次に排気口602を介して到達真空度まで
真空槽601内を排気する。このときの到達真空度は、
1×10⁻⁷Torrより高真空とする。

【0213】次に銅管635から銅管235に冷却し
た窒素ガスを流し、基板604を冷却する。基板支持台
603の温度は概ね100〜25℃に設定し、このと
き基板温度は−80〜−25℃となる。

【0214】基板温度が所望の温度に安定したのを確認
した後、TMS用のマスフローコントローラ615を概
ね1〜100cm³/minに設定し、バルブ616、
618を開にしてTMSを真空槽601内に導入する。

【0215】さらに、酸素(O₂)用の質量流量計60
77を1〜1000cm³/minに設定し、バルブ6
067、608を開にして、酸素ガスを真空槽601内
に導入する。

【0216】このとき、真空槽601内の圧力は、排気
口602のコンダクタンスを変えることにより、概ね1
0mTorr〜500Torrにすることができる。そ
の内訳は、TMS分圧2〜200Torr、酸素分圧2
〜400Torrである。

【0217】次に酸素流量が安定した後、放電電極61
0にマイクロ波電力を概ね100〜5000W印加し、
酸素のマイクロ波放電を発生させ、図9(b)に示すよ
うに、酸素プラズマとTMSとの反応生成物からなる絶

縁膜704を配線7031〜7033を覆うようにシリ
コン基板704上に堆積させる。

【0218】堆積の終了は次のような手順で行なった。
【0219】まず、マイクロ波電力の出力を切り、マイ
クロ波放電を停止する。

【0220】次にバルブ616、618を開にしてTMS
の供給を停止した後、バルブ6067、608を開に
して酸素ガスの供給を停止する。

【0221】次に銅管635から銅管635に流して
いる冷却用窒素ガスの供給を停止し、その代わりに室温
の窒素ガスを流す。

【0222】このとき、窒素用の質量流量計632を1
〜10l/minに設定し、バルブ631、633を開
にして窒素ガスを配管634から真空槽601内に導入
し、真空槽601内をほぼ大気圧に近い圧力にして基板
温度を室温に戻す。

【0223】最後に、真空槽601内を大気圧に戻して
基板604を取り出し、必要に応じて次の基板を基板支
持台603に設置する。これで1回の絶縁膜の成膜工程
が終了する。

【0224】上記絶縁膜704の成膜において、典型的
な具体的なプロセス条件は、例えば、TMS流量200
cm³/min、酸素ガス流量200cm³/min、堆
積時の雰囲気圧力0.2Torr、マイクロ波放電出力
200W、基板温度−30℃であり、このとき、絶縁膜
304の堆積速度は約0.5μm/minである。

【0225】ここでは、放電時間を30分とし、厚さ2
μmの絶縁膜704を形成した。この絶縁膜304の粘
度は10000cP未満であり、ピンセットが容易に突
き刺さるほど柔らかかった。

【0226】次に図9(c)に示すように、配線703
2に於けるウィアホール705を絶縁膜704に開孔し
た後、例えば、以下に説明する方法に従って絶縁膜70
4の表面近傍部分のみの粘度を選択的に高くする。

【0227】まず、基板704を再び図8に示す装置の
真空槽601内に設置する。

【0228】次に、例えば、マスフローコントローラ6
078により水素ガス流量を150cm³/minに設
定し、バルブ6066を開け、放電電極610に200
Wの高周波を印加して、サファイヤ管611を介して水
素プラズマを真空槽601内に導入するとともに、基板
704をヒーター636によって例えば300℃に加熱
する。このようにして、基板704を水素プラズマ雰囲
気に例えば10分間晒す。なお、真空槽601内の圧
力は例えば1Torrとする。

【0229】次に基板704を冷却するために、銅管6
35から銅管635に窒素ガスを流すと同時に、上記
と同様の操作により配管634から窒素ガスを真空槽6
01内に導入する。基板温度が室温付近に到達後、基板
704を真空槽601内から取り出す。

【0230】表面近傍部分の粘度を高くする処理を行なった絶縁膜704は、粘度が10000c.p以上となり、ピンセットが容易には突き刺さらないほど固い状態になった。

【0231】最後に、図9(d)に示すように、ヴィアホール705の底面の配線7032を適当な洗浄処理で洗浄した後、絶縁膜704上に配線705となる金属層をマグネトロン・スパッタリング法で形成し、上記金属層を光露光法と反応性イオンエッチング法を用いて加工して、配線7032に電気的に接続する配線705を形成する。

【0232】以上述べた本実施形態の方法により形成された半導体装置、および絶縁膜704の表面近傍部分の粘度増加処理を行っていない、従来の技術により形成された半導体装置の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により調べた。

【0233】その結果、本実施形態の半導体装置は、図9(d)に示されるように、絶縁膜704の形状は、上面表面およびヴィアホール705の側壁を含め良好であった。また、絶縁膜704の表面から概ね0.1 μ mおよびヴィアホール705の側壁から概ね0.05 μ mの位置に、粘性(粘度)の変化による急峻な界面が観察された。配線間の溝、配線段差は突如となく隔てて絶縁膜704で埋め込まれていた。

【0234】これに対して、従来の技術により形成された半導体装置では、配線間の溝、配線段差は隔てて絶縁膜704で埋め込まれているものの、絶縁膜704の表面およびヴィアホール705の側壁は、表面粘性の向上処理がなされていないため、表面に微小な凹凸が見られた。また、絶縁膜自体の低い粘性のため、ヴィアホール705の形状が変化していた。

【0235】また、本実施形態の半導体装置と従来の半導体装置とについて、電気特性試験を行なったところ、本実施形態の半導体装置の配線寿命は従来の半導体装置のそれに対して概ね10%のびていた。

【0236】このような差が現れた理由としては、従来の半導体装置における劣化の原因である、例えば、マグネトロン・スパッタリング法等のスパッタリング法で用いられるプラズマが引き起こす絶縁膜704の表面の凹凸や、絶縁膜704の構成分子の化学結合の切断などによるリーク電流や、ヴィアホール705の変形による配線コンタクト不良などが、本実施形態の場合、絶縁膜704の表面近傍部分の粘度増加処理によって、抑制されたためと考えられる。このような絶縁膜の形状改善による配線の信頼性向上の効果は、半導体素子の微細化とともに、ますます顕著になると予測される。

【0237】一方、従来の技術による絶縁膜と、本実施形態の方法に従って形成された絶縁膜との膜質を比較するため、これらの絶縁膜を表面が平坦なシリコン基板上に形成した。

【0238】すなわち、一方は公知の凝縮CVD法により形成した絶縁膜(粘度10000c.p未満)、もう一方は同様に凝縮CVD法により形成した絶縁膜に、上述した粘度増加処理を長時間施し、膜の大半の粘度を高くした絶縁膜(粘度10000c.p以上)である。

【0239】これらの絶縁膜に対して、透過型フーリエ変換赤外分光分析、化学的湿式法と原子吸光分析や質量分析などとを組み合わせた原子組成比分析、および吸水試験を行なったところ、検出精度の範囲内で、これらの絶縁膜は同様の膜質であった。

【0240】赤外分光分析で観測された主な吸収ピークは、 Si-O-Si 伸縮振動ピークおよび Si-CH_3 伸縮振動ピークであった。 Si-O-Si ピークに対する Si-CH_3 ピークの強度比は、いずれの絶縁膜も10~50%であった。いずれの絶縁膜も真空槽20:1の到達真空度が低い場合には H_2O 吸収ピークがみられた。このため、真空槽20:1の到達真空度はなるべく高真空にしたほうが良い。化学的湿式法でシリコン基板上のすべての絶縁膜を溶かして、原子吸光法および質量分析計等で評価すると、OとSiとの組成比は1:1から20:1程度であり、いずれの絶縁膜もOの方が含有率としては多かった。

【0241】吸水性を評価すると、いずれの絶縁膜も、大気放置2日間でほとんど水分を吸収しなかった。熱的安定性を検討するため、真空雰囲気中で650℃まで加熱しながら質量分析計で放出ガスを評価すると、300℃で H_2O がわずかに検出され、その後300~600℃までC、Hの関与するピークは検出されたものの、 H_2O のピークは検出されなかった。

【0242】これらの結果から、凝縮CVD法によって形成された絶縁膜について、表面近傍部分のみの粘性を高める工程を行なっても、膜全体の性質はきぼと変化しないことが分かる。

【0243】したがって、従来の凝縮CVD法による絶縁膜が有している、低誘電率および低吸湿性という優れた性質は、表面近傍部分の粘性を高めても劣化しない。むしろ、粘性を高める処理を施すと、膜表面近傍部分の分子間の結合が強化されるので、膜のより一層の低誘電率化および低吸湿性化を圖れるようになる。

【0244】絶縁膜の表面近傍部分のみの粘性が高く、絶縁膜の内部の粘性が低いままに保たれているのは、配線層間の絶縁膜(層間絶縁膜)の性質として非常に好ましい。表面近傍部分の粘性が高いことは、絶縁膜に選択的に開孔されるヴィアホール等のスルーホールや形状の安定化に寄与する。また、絶縁膜形成後の例えばマグネトロン・スパッタリング等のスパッタリングによる金属配線層の形成工程において、スパッタリングプラズマによる絶縁膜の損傷が回避され、絶縁膜で隔てた配線間のリーク電流の発生を防止できる。

【0245】一方、絶縁膜内部の粘性が低いことは、絶

絶縁膜がその下部の配線に応力を与えるおそれがなく、段差被覆性および絶縁膜表面の平坦性が向上し、またストレス・マイグレーションによる配線の断線が防止される。

【0246】以上述べてきたように、凝縮CVD法によって形成された絶縁膜に、表面近傍部分のみの粘性を高める処理を施すことは、低誘電率、低吸湿性が良好な段差埋め込み特性を有し、さらに、変形しにくく、プラズマなどによる損傷を受けにくい絶縁膜を得るために、極めて有効な手段である。

【0247】なお、本実施形態は、以下のように種々変形が可能である。

【0248】例えば、凝縮CVD法による絶縁膜704の堆積後、基板701を取り出す前に、絶縁膜704の表面近傍部分のみの粘性を高める処理を行なっても良い。この処理を行なうことにより、絶縁膜704にギャブホール706を開孔する工程において、絶縁膜704の変形によるギャブホール706の位置や形状の変化を効果的に防止できることになる。

【0249】また、凝縮CVD法による絶縁膜704の堆積後、絶縁膜704の表面近傍部分のみの粘性を高める処理は、真空を破らずに連続的に行なうことが好ましい。これは、堆積直後の絶縁膜704が大气に晒されると、粘性の低い膜の表面には微粒子や水分が吸着しやすい。このような微粒子等は、絶縁膜704の膜質や、その上に形成される配線706に対して悪影響を与えるからである。

【0250】また、凝縮CVD法による絶縁膜704の堆積後、絶縁膜704の表面近傍部分のみの粘性を高める処理は、例えば、堆積に伴う絶縁膜704の変形や装置内のダストの吸着を防ぐために、同一の真空槽で行なうことが好ましい。

【0251】また、本実施形態では、まず、TMSと酸素ラジカルとを気相で反応させ、生成物が堆積処理基板上に凝縮する作用を利用している（凝縮CVD）。生成物は、有機シランと酸素ラジカルとの重合反応生成物と考えられる。原料の有機シランモノマーとして、TMS以外の有機シランを用いても良い。例えば、テトラエチルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、テトライソプロポキシシランである。また、有機シランと反応させる酸素ラジカル発生源として、酸素ガス以外に、オゾン、 CO 、 O_2 、 NO 、 N_2O 、 H_2O_2 など酸素原子を含むガスを用いても良い。

【0252】また、本実施形態では、凝縮CVD法によって形成された絶縁膜704に対して、表面近傍部分の粘性を高めるため、酸素ラジカル雰囲気を用いた。

【0253】その作用としては、絶縁膜704を構成する分子である、有機シランと酸素ラジカルとの重合生成物（例えば $(-\text{Si}(\text{R}_1\text{R}_2)-\text{O}-)_n$ ； R_1 、 R_2

は側鎖を表す）に対して、側鎖、 Si -終端、 O -終端など、活性な部分の反応を誘起し、絶縁膜構成分子間、あるいは構成分子内でさらなる重合架橋反応を引き起こし、絶縁膜の構造がより強固になるものと考えられる。

【0254】また、このように架橋反応が強化されることにより、半導体デバイス技術の観点から本絶縁膜に要求されている、絶縁膜の低誘電率化および低吸湿性化が促進される。

【0255】このような作用からすれば、絶縁膜704の表面近傍部分の粘性を高める処理として、酸素ラジカル以外を用いることも可能である。

【0256】また、凝縮CVD法によって形成された絶縁膜704に対して、架橋反応を誘起し、表面近傍部分の粘性を高めるために用いる手段として、例えば、酸素ラジカルと同様に、絶縁膜704の表面近傍部分に酸素原子を含む活性種を供給できるものを用いても良い。例えば、酸素原子を有する分子を含むガス雰囲気のプロプラマやオゾンがあげられる。

【0257】ここで、酸素原子を有する分子は、例えば、絶縁膜704中に存在する元素と同じ元素から構成されるもの（例えば、 CO 、 CO_2 ）、あるいは絶縁膜704中に存在する元素と絶縁膜704中から脱離しやすい元素とから構成されるもの（例えば、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、 H_2O 、 H_2O_2 ）である。

【0258】また、絶縁膜704の表面近傍部分の粘性を高めるため、酸素ラジカルを用いても良い。その作用としては、絶縁膜704の構成分子（例えば $(-\text{Si}(\text{R}_1\text{R}_2)-\text{O}-)_n$ ； R_1 、 R_2 は側鎖を表す）に対して、 R_1-Si 、 R_2-Si をそれぞれ R_1-H 、 R_2-H として $\text{Si}-\text{O}$ ネットワークから切り離し、 $\text{Si}-\text{O}$ ネットワーク間の反応を誘起し、絶縁膜中の化学結合をより強固にするものと考えられる。

【0259】また、絶縁膜704の表面近傍部分の粘性を高めるために、絶縁膜704内の特定の官能基を振動励起させ、その基の反応を促進させても良い。そのためには、絶縁膜704中に微小に存在し、膜の低い粘性の一因であると思われる、 OH 結合の励起光が好ましい。

【0260】粘性向上に効果のあった光は、 OH 結合の吸収波長に相当する、概ね2.5~3.5 μm の赤外線であった。また、主として側鎖 R_1 、 R_2 中にあると思われる CH 結合を励起する、波長3.3~3.5 μm の赤外線を用いても、絶縁膜704の粘性を向上させる効果があった。

【0261】また、絶縁膜704の表面近傍部分の粘性を高めるために、紫外線を照射し、絶縁膜構成分子の電子状態を励起しても効果があった。特に、波長142~308 nmの紫外線による効果が顕著であった。この際、光源としてエキシマランプを用いたが、他の光源でも良い。

【0262】また、絶縁膜704の表面近傍部分の粘性を高めるために、絶縁膜704の表面近傍部分のみを加熱しても良い。

【0263】例えば、粘性の低い絶縁膜704が形成された基板をマイクロ波に適すと、絶縁膜704の表面近傍部分に微量に存在する水分子などが周起され、表面近傍部分のみが加熱され、絶縁膜704の構成分子間の架橋反応が促進される。

【0264】この場合の雰囲気として、架橋反応を阻害しない、窒素ガスやアルゴンガスのような不活性ガス雰囲気あるいは減圧雰囲気が良い。あるいは、酸素原子を有する分子を含むガム雰囲気とし、マイクロ波によって発生する、酸素原子を含む活性種を、架橋反応の促進に利用しても良い。

【0265】また、例えば、赤外線ランプ加熱を用いた、高速昇降温装置を用いても良い。この場合、昇降温速度が低すぎると、絶縁膜704の表面のみならず内部まで加熱されて架橋反応が進んでしまい、絶縁膜704の下地の配線7031〜7033に応力が加わるようになって好ましくない。

【0266】絶縁膜704の比熱、熱伝導度および架橋反応の温度依存性を考慮すると、毎秒概ね10℃以上の昇降温速度が必要である。到達温度としては、概ね450℃〜700℃が好ましい。基板温度は、この温度に到達後、配線7031〜7033の熱変形を避けるため、速やかに450℃以下に下げて温度を保持するのが好ましい。

【0267】以上に述べた、絶縁膜704の表面近傍部分の粘性を高める様々な処理方法においては、絶縁膜704の原料、粘度、粘性を高める薬、仕上りの粘性などの必要に応じて、処理温度、気体圧力、気体流量、放電出力、光量、光の波長、処理時間、昇降温速度など、種々のプロセス条件を適宜変化させても良い。また、複数の処理方法を組み合わせても良い。

【0268】図8には、以上に述べた様々な絶縁膜堆積工程および絶縁膜の表面近傍部分の粘性向上工程に適用できる装置の構成例が示されているが、必要に応じて、図8の装置の一部の構成のみを有するものを使用しても良い。例えば、絶縁膜の表面近傍部分の粘性向上工程に用いる部分と、絶縁膜堆積工程に用いる部分とに区別し、必要な方の部分のみからなる装置を使用しても良い。

【0269】また、本実施形態では、シリコン基板を用いたが、例えば、GaAs基板、ZnSe基板、SiC基板など他の基板を用いても良い。

【0270】本実施形態では、絶縁膜704に選択的に接続孔を開孔する工程を別の装置で行なったが、絶縁膜堆積、絶縁膜の表面近傍部分の粘性向上、接続孔開孔など一連の工程を、真空を破らずに連続的に行なう装置で行なっても良い。これら一連の工程を同一の真空槽で行

なっても良い。

【0271】以上に述べた、粘性の低い絶縁膜704に対して、その表面あるいはヴィアホール706の側壁近傍の構成分子間の架橋反応を誘起し、表面あるいはヴィアホール706の側壁近傍のみの粘性を高める方法では、その部分の絶縁膜704の深部まで粘性が高くなると、絶縁膜704の内部の配線7031、7033に応力が加わってしまい、好ましくない。

【0272】絶縁膜704の内部の配線7031、7033に応力が加わらないためには、絶縁膜704の最大膜厚を t_{max} とし、絶縁膜704内の粘性の高い領域の、絶縁膜704の表面あるいは側壁からの最大距離を d_{max} とすると、概ね $d_{max} \leq 0.1 \times t_{max}$ とするのが好ましい。

【0273】絶縁膜704内の粘性の高い領域の、絶縁膜704の表面あるいはヴィアホール706の側壁からの最大距離 d_{max} は、絶縁膜704の変形およびブラスマなどによる損傷を防止するために必要な最小値、およびこれら変形および損傷防止の効果が飽和する値を考慮すると、概ね $10\text{nm} \leq d_{max} \leq 100\text{nm}$ の範囲が好ましい。

【0274】以上に述べた、粘性の低い絶縁膜704（第1の絶縁膜）に対して、表面近傍部分の粘性の高い構造を実現する手段として、絶縁膜704の表面近傍部分の粘性を高める代わりに、粘性の高い別の絶縁膜（第2の絶縁膜）を形成しても良い。

【0275】この場合、第2の絶縁膜の膜厚を、上記 d_{max} の範囲に限らず、第2の絶縁膜の膜厚や半導体装置の設計上の必要に応じて、任意に変化させることができる。第2の絶縁膜の形成は、第1の絶縁膜を形成した後、ヴィアホールを開孔する工程の前に行なうことが好ましい。ヴィアホールを開孔する工程の後に行なっても良いが、この場合、ヴィアホールの底面にも第2の絶縁膜が形成される可能性がある。ヴィアホールの底面に形成される第2の絶縁膜の膜厚が大きいと、ヴィアホールを再び開孔する工程が必要となる。

【0276】第1の絶縁膜より粘性の高い第2の絶縁膜の形成工程には、例えば、本実施形態に挙げた放電CVD法で、絶縁膜の粘性が高くなるようなプロセス条件を用いる。

【0277】具体的には、例えば、原料の有機シランガスに対する酸素ガスの流量を小さくするか、または酸素ラジカル発生のための放電出力を高くすることにより、有機シランと酸素ラジカルとの重合反応生成物の重合度を高める。

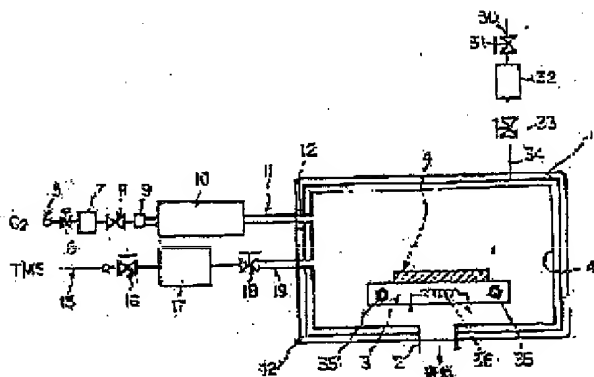
【0278】また、第2の絶縁膜の形成工程として、例えば、テトラエトキシシラン（TEOS）-オゾン法を用いるか、高分子膜形成のために有機物の重合工程を用いても良い。

【0279】第1の絶縁膜を形成した後、第2の絶縁膜

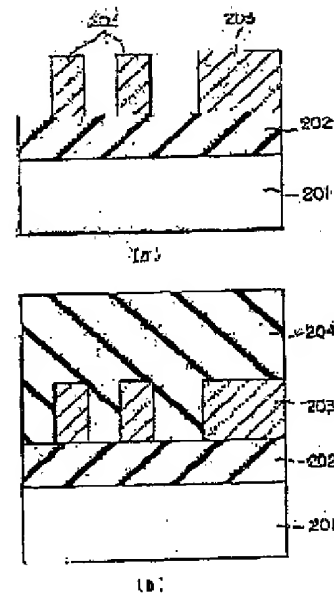
302...排気口
303...基板支持台
304...シリコン基板
305, 315, 330, 334...配管
306, 308, 316, 318, 321, 333...ストッパ・バルブ
307, 317, 332...質量流量計
309, 312...アタッチメント
310...キャビティ
311...A1₂O₃膜
313...ステンレス配管
335, 335...銅管
401...シリコン基板
402...シリコン酸化膜(第1の絶縁膜)
403...Al合金配線
404...配線間の溝
405...絶縁膜(第2の絶縁膜)
406...SiO₂膜(第3の絶縁膜)
501...シリコン基板
502...シリコン酸化膜(第1の絶縁膜)
503...Al合金配線
504...配線間の溝
505...絶縁膜(第2の絶縁膜)
506...SiO₂膜(第3の絶縁膜)
601...基板支持台

602...排気口
603...基板支持台
604...シリコン基板
605, 615, 630, 634...配管
6061~6063...バルブ
609, 616, 618, 631, 633, 651, 652...バルブ
6071~6073, 617, 632...マスフローコントローラ
609, 618...アタッチメント
610...プラズマ発生用放電電極
611...サファイヤ管
612...ステンレス配管
635, 635...銅管
636, 641...ヒーター
642...保温材
653...オリフィス
654, 655...配管
656...マイクロ波発生用電極
701...シリコン基板
702...シリコン酸化膜
7031~7033...配線(第1の絶縁膜)
704...絶縁膜
705~配線(第2の絶縁膜)
706...接点孔

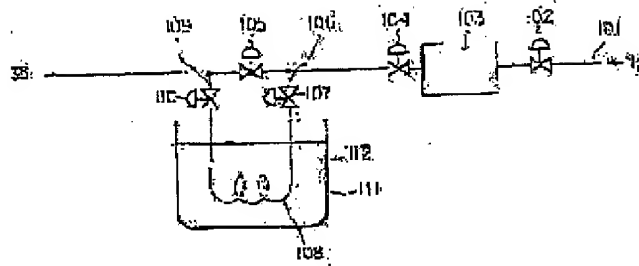
【図1】



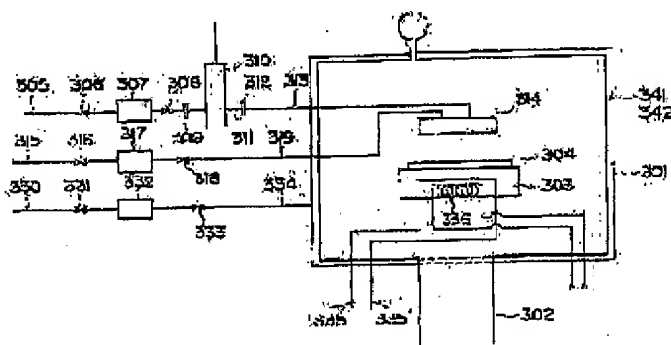
【図2】



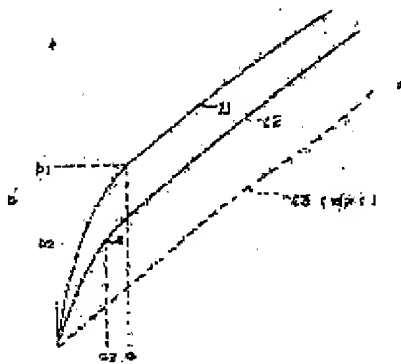
[圖 2]

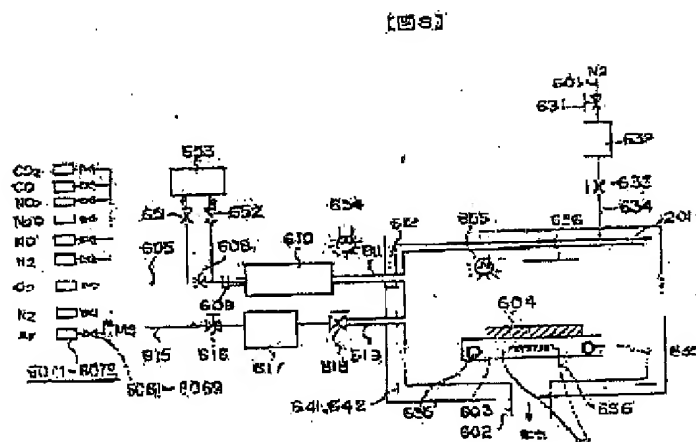
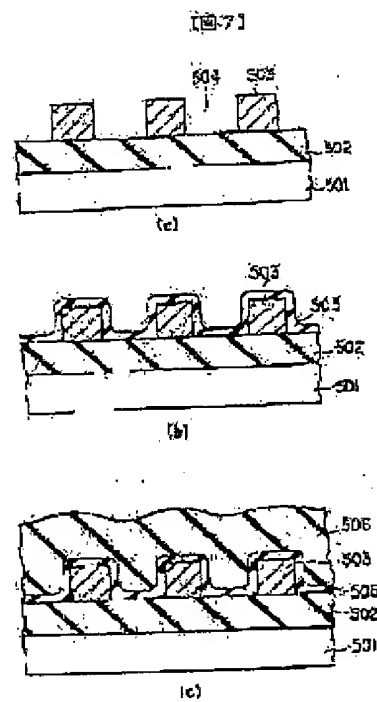
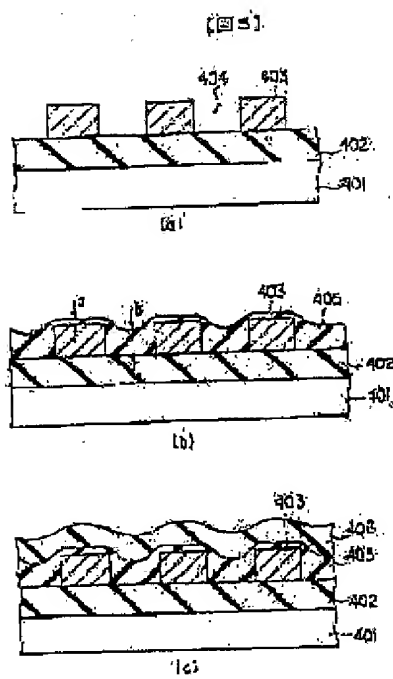


[圖 4]



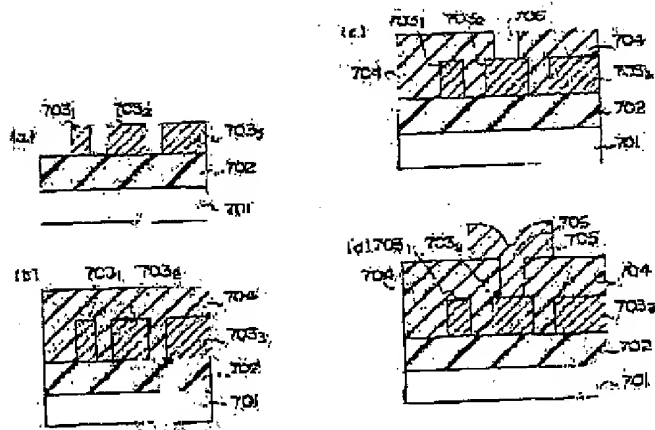
[圖 5]





21-20

(圖 9)



(圖 10)

